

**MILLORES EN UN  
CRIOCONCENTRADOR PER PLAQUES  
DE PEL·LÍCULA DESCENDENT.**

**DISSENYS DE NOUS PROTOTIPS PER  
LÍQUIDS INDUSTRIALS I RESIDUALS**

*Vicenç Rodríguez i Barraguer*

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA INDUSTRIAL  
DE BARCELONA

Director de Tesis: Dr. Josep M<sup>a</sup> Nacenta Anmella

Departament de Màquines i Motors Tèrmics ETSEIB (UPC)

Codirector de Tesis: Dr. Joaquim Lloveras Macià

Departament de Projectes d'Enginyeria ETSEIB (UPC)

PROJECTES D'INNOVACIÓ TECNOLÒGICA  
EN L'ENGINYERIA DE PRODUCTE I PROCÉS  
Departament de Projectes d'Enginyeria ETSEIB - UPC

Barcelona, Octubre 2015

Tesis presentada per obtenir el títol de:  
Doctor Enginyer Industrial  
per la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)





## Acta de qualificació de tesi doctoral

Curs acadèmic: 2015/16

Nom i cognoms

VICENÇ RODRÍGUEZ BARRAGUER

Programa de doctorat

Projectes d'Innovació Tecnològica en l'Enginyeria de Producte i Procés

Unitat estructural responsable del programa

Departament de Projectes d'Enginyeria

## Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada  
MILLORES EN UN CRIOCONCENTRADOR PER PLAQUES DE PEL·LÍCULA DESCENDENT.

DISSENY DE NOUS PROTOTIPS PER LÍQUIDS INDUSTRIALS I RESIDUALS \_\_\_\_\_.

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

☐

NO APTE

☐

APROVAT

☐

NOTABLE

☐

EXCEL·LENT

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ d'/de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per l'Escola de Doctorat, a instància de la Comissió de Doctorat de la UPC, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

☐

SÍ

☐

NO

(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
President de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat	Secretari de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat

Barcelona, \_\_\_\_\_ d'/de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_



## Índex

<b>Resum</b>	<b>15</b>
Paraules clau	18
<b>Resumen</b>	<b>19</b>
Palabras clave	22
<b>Abstract</b>	<b>23</b>
<b>Glossari de sigles, definicions i equivalències</b>	<b>27</b>
Sigles	27
Definicions	28
Equivalències	30
<b>1 Camp de treball i estat de la tècnica</b>	<b>31</b>
1.1 Introducció del camp de treball	31
1.2 Estat de la tècnica	33
1.2.1 Mètode de GEA ProcessEngineering S.A de C.V. Esquema...	34
1.2.2 Procés de Concentració Congelació GEA Process Engineering	34
1.2.3 Separació en Columna Rentadora	37
1.2.4 Cristal·lització de fosa	39
1.2.5 ICECON® Nova Concentració per Congelació	40
1.2.6 Autors i procediments en crioconcentració per suspensió	43
1.2.7 Autors i procediments en crioconcentració en pel·lícula	45
<b>2 Preguntes d'investigació</b>	<b>49</b>
2.1 Preguntes d'aquesta tècnica de crioconcentració	49
<b>3 Hipòtesis</b>	<b>51</b>
<b>4 Objectius</b>	<b>53</b>
4.1 Objectius de la recerca	53
4.2 Operacions de treball que es plantegen	54

<b>5</b>	<b>Abast .....</b>	<b>55</b>
5.1	Abast d'aquesta tecnologia .....	55
5.2	A quin mercat s'adreça? .....	55
<b>6</b>	<b>Metodologia que s'usarà .....</b>	<b>57</b>
6.1	Metodologia de concentració en un crioconcentrador .....	57
6.2	Esquema del procés de crioconcentració .....	57
6.3	Grau de concentració .....	58
6.4	Viscositat dels líquids .....	58
6.5	Procediment de la crioconcentració .....	59
6.6	Procés de Concentració per Congelació .....	61
<b>7</b>	<b>Descripció del primer prototip de crioconcentrador .....</b>	<b>65</b>
7.1	Antecedents d'un equip semblant .....	65
7.2	Primer prototip. ....	65
7.2.1	Primer prototip. Característiques .....	65
7.2.2	Primera millora .....	67
7.3	Màquina prototip I. Assajos .....	68
<b>8</b>	<b>Descripció del segon prototip de crioconcentrador .....</b>	<b>69</b>
8.1	Segon prototip .....	69
8.1.1	Segon prototip. Característiques .....	69
8.1.2	La unitat de fred .....	69
8.1.3	Sistema hidràulic .....	71
8.1.4	Col·lectors de distribució hidràulica .....	73
8.1.5	Elements de distribució del fluid per les plaques .....	73
8.2	Màquina en funcionament. Crioconcentrats diversos .....	75
8.3	Velocitat de caiguda per la placa .....	76
8.3.1	Flux a les plaques .....	77
8.4	Gruix de làmina en el procés de congelació .....	79

8.5	Comparacions i dades en els diferents tipus de destil·lació .....	81
8.6	Màquina prototip II. Assajos .....	82
8.7	Proves canviant de refrigerant .....	82
8.7.1	Amb refrigerant: R-404A.....	83
8.7.2	Amb refrigerant: R-407C .....	84
<b>9</b>	<b>Anàlisis del model. Màquines d'assaig.....</b>	<b>85</b>
9.1	Anàlisis del model. Màquines d'assaig.....	85
<b>10</b>	<b>Disseny en dos unitats de fred per crioconcentració .....</b>	<b>87</b>
10.1	Descripció del equip amb dos unitats de fred, per la crioconcentració .....	87
10.1.1	Esquemes de les unitats de fred .....	87
10.1.1.1	Unitat I .....	89
10.1.1.2	Unitat II .....	90
10.1.1.3	Conjunt complet.....	91
10.2	Càlculs de potències absorbides. kW de fred i kW elèctric .....	92
10.3	Càlcul del temps .....	92
10.4	Estalvi energètic .....	93
<b>11</b>	<b>Dissenys proposats de crio concentradors .....</b>	<b>95</b>
11.1	Dissenys de les cambres .....	95
11.2	Disseny amb dues etapes superposades transversalment .....	95
11.3	Disseny amb dues etapes superposades longitudinalment.....	96
11.4	Esquema de disposició hidràulica.....	98
11.5	Croquis crioconcentrador amb dos unitats de fred i sis plaques ..	99
	<b>Sector alimentari, proves experimentals.....</b>	<b>101</b>
<b>12</b>	<b>Proves amb suc de taronja .....</b>	<b>101</b>
12.1	Fases de la crioconcentració en el suc de taronja .....	102

<b>13</b>	<b>Prova de crioconcentració amb cafè .....</b>	<b>103</b>
13.1	Primera prova amb el crioconcentrador .....	104
13.2	Segona prova crioconcentrador, tractada amb antiespumant .....	104
13.3	Proves del crioconcentrador amb cafè.....	107
13.3.1	Prova dolenta .....	107
13.3.2	Prova bona.....	107
<b>14</b>	<b>Proves amb Vi. Obtenció de concentrat de Vi .....</b>	<b>109</b>
14.1	Documentació gràfica de concentrat i gel de vi negre.....	110
<b>15</b>	<b>Proves amb sèrum de llet .....</b>	<b>111</b>
<b>Sector industrial. Proves experimentals .....</b>		<b>113</b>
<b>16</b>	<b>Proves experimentals en el sector industrial .....</b>	<b>113</b>
<b>17</b>	<b>Estudi tractament aigües residuals empresa cosmètica</b>	<b>115</b>
17.1	Prova de crioconcentració amb aigües residuals procedents d'una empresa multinacional de cosmètica .....	115
17.2	Informe inicial .....	115
17.3	Exposició i dades de l'estudi .....	116
17.4	Resultats de les mostres .....	117
17.5	Documentació Gràfica .....	118
17.6	Documentació gràfica mostres d'aigües residuals E.Cosmètica	119
17.7	Descripció i pressupost, del crioconcentrador. E. cosmètica.....	121
17.8	Descripció general .....	121
17.8.1	Dimensions i característiques generals .....	121
17.8.2	Materials de construcció.....	121
17.8.3	Equipaments i Accessoris .....	122
17.8.4	Pressupost per la màquina de crioconcentració en 2 etapes	122



17.8.5	Components i serveis pressupostats .....	123
17.8.6	Components i serveis no pressupostats .....	123
17.9	Conclusió al primer informe .....	123
17.10	Disseny de la planta pilot.....	124
17.11	Equips e Instal·lacions.....	124
17.12	Pretractament.....	124
17.13	Sistema de crioconcentració.....	125
17.14	Crioconcentrador proposat .....	125
17.14.1	Especificacions tècniques de disseny .....	125
17.14.2	Esquema i dimensions del crioconcentrador .....	126
17.14.3	Esquema simplificat de la planta .....	127
17.14.4	Pros i Contres del Sistema.....	127
17.14.4.1	Avantatges d'aquest sistema .....	127
17.14.4.2	Inconvenients del sistema .....	128
<b>18</b>	<b>Mètodes i resultats de l'enginyeria mediambiental .....</b>	<b>129</b>
18.1	Ultrafiltració i Nanofiltració .....	129
18.2	MBR .....	129
18.3	Sistemes de evaporació .....	130
18.3.1	Avantatges .....	130
18.3.2	Inconvenients.....	130
18.3.3	Proves realitzades durant la prova pilot.....	130
18.3.3.1	Resultats prova pilot amb evaporador .....	130
18.4	Tecnologia de segona fase.....	131
18.5	Sistema d'evaporació al buit per tractar els efluent residuals de l'Empresa Cosmètica.....	132
<b>19</b>	<b>Estudi tractament d'aigües residuals empresa de cava .</b>	<b>135</b>
19.1	Mostra procedent d'empresa de cava .....	135
19.1.1	Resultats de les mostres d'aigua residual empresa de cava	136

<b>20</b>	<b>Estudi i tractament d'aigües residuals empresa avícola</b>	<b>137</b>
20.1	Mostra procedent d'empresa avícola .....	137
20.1.1	Resultats de la 1 <sup>a</sup> crioconcentració .....	138
20.1.2	Resultat de la 2 <sup>a</sup> crioconcentració .....	138
<b>21</b>	<b>Estudi i tractament de purins de granja</b> .....	<b>139</b>
21.1	Proves de purins de granja mitjançant crioconcentració .....	139
21.1.1	Proves amb purins de granja, en crioconcentració .....	140
<b>22</b>	<b>Estudi i tractament de lixiviats en crioconcentrador</b> .....	<b>143</b>
22.1	Experimentació amb lixiviat .....	144
22.2	Presentació de mostres de lixiviat, en primera crioconcentració	145
<b>23</b>	<b>Estudi i tractament aigües residuals empresa paperera</b>	<b>147</b>
23.1	Proves d'aigua residual procedent de paperera catalana .....	147
<b>24</b>	<b>Prova crioconcentració en lleixius negres de paperera</b>	<b>149</b>
24.1.1	Extracció de lignina .....	151
<b>25</b>	<b>Resultats</b> .....	<b>153</b>
25.1	Resultats en líquids alimentaris .....	153
25.2	Resultats en líquids industrials residuals .....	154
<b>26</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>157</b>
26.1	Conclusions .....	157
26.2	Aportacions que es fan .....	160
26.3	Treballs futurs .....	162
<b>Agraïments</b>	.....	<b>163</b>

<b>Bibliografia .....</b>	<b>165</b>
<b>ANNEX .....</b>	<b>175</b>
<b>A1 Metodologia clàssica.....</b>	<b>177</b>
A1.1 Metodologia clàssica de separació.....	177
A1.1.1 Separació de mescles homogènies per fred.....	177
A1.1.2 Tecnologia de membranes .....	179
A1.1.3 MBR (Reactors Biològics de Membrana) .....	180
A1.1.4 Tecnologia d'osmosi. Membrana semipermeable.....	180
A1.1.5 Tecnologia de liofilització .....	180
A1.2 Sistema de Concentració i separació per congelació .....	181
<b>A2 Laboratoris de l'ETSEIB per fer anàlisis i mesures.....</b>	<b>183</b>
A2.1 Màquines prototip i les seves variants, per fer les proves.....	184
A2.2 Màquines de diferents tipus per fer proves. Laboratoris de Termodinàmica en l'ETSEIB (UPC).....	185
A2.3 Aparells per l'equip de fred .....	187
A2.4 Líquids industrials i de rebuig de diferents empreses .....	188
26.4 Material per fer mostres de cafè .....	188
<b>A3 Presentació en fira UPC - Campus Nord.....</b>	<b>189</b>
<b>A4 Abocaments de les aigües residuals .....</b>	<b>191</b>
A4.1 Directiva europea d'aigües urbanes 91/271/CEE .....	191
A4.2 Reglament dels serveis públics de sanejament a Catalunya (ACA).192	
A4.3 Efectes ambientals d'algunes operacions bàsiques del sector de la indústria química .....	192
A4.4 Efectes ambientals d'algunes operacions bàsiques del sector de la indústria química .....	193

MILLORES EN UN CRIOCONCENTRADOR PER PLAQUES DE PEL·LÍCULA DESCENDENT.  
DISSENY DE NOUS PROTOTIPS PER LÍQUIDS INDUSTRIALS I RESIDUALS

## ÍNDEX DE FIGURES

Figura 1. Esquema bàsic de crioconcentrador. Font: elaboració pròpia.....	32
Figura 2. Dos mètodes de concentració per congelació. Font: Miyawaki O.(2001) .....	33
Figura 3 Esquema del mètode de GEA.....	34
Figura 4. Mètode de GEA, pas 1 .....	35
Figura 5. Mètode de GEA, pas 2 .....	35
Figura 6. Mètode de GEA, pas 3 .....	35
Figura 7. Mètode de GEA, pas 4 .....	36
Figura 8. Mètode de GEA, pas 5 .....	36
Figura 9. Mètode de GEA, pas 6. Foto de la planta. ....	37
Figura 10. Tecnologia Niro .....	37
Figura 11. Tecnologia Niro. Compressió .....	38
Figura 12. Tecnologia Niro, pas 2 .....	38
Figura 13. Tecnologia Niro, pas 3 .....	39
Figura 14. Tecnologia Gea-Niro, cristal·lització .....	40
Figura 15. Tecnologia Gea-Niro. Esquema general.....	41
Figura 16. Diagrama bàsic de flux d'una planta de dessalinització per congelació, aprofitant la re gasificació del LNG (Lloveras et al, 2000).....	42
Figura 17. Esquema de crioconcentrador. Font: Elaboració pròpia .....	57
Figura 18. Diagrama temperatura - composició, punt eutèctic. Font: Elaboració pròpia, basat en Hartel, 1992.....	63
Figura:19. Crioconcentrador de líquids per plaques de pel·lícula descendent (Raventós et al,2007) .....	65
Figura 20. Esquema Crioconcentrador I. Elaboració pròpia .....	66
Figura 21. Crioconcentrador. Font: Nacenta i Autor tesis .....	67
Figura 22. Prova amb vi, primer prototip. Font: Nacenta i Autor tesis .....	67
Figura 23. Prototip I. Font: autor tesis .....	68
Figura 24. Prototip I. Sistema de fred amb el refrigerant 134 a. Elaboració pròpia .....	68
Figura 25. Prototip II. Font: autor tesis.....	69
Figura 26. Evaporador per les dues bandes. Font: J.M <sup>a</sup> Nacenta .....	70
Figura 27 Condensador per aire. Elaboració pròpia .....	70
Figura 28. Compressor. Elaboració pròpia .....	71
Figura 29. Part baixa de la cambra (Autor tesis) .....	71
Figura 30. Bombes d'impulsió, B1 i B2 (Autor tesis).....	72
Figura 31. Elements bomba. Elaboració pròpia.....	72
Figura 32. Col·lectors de distribució hidràulica i peça interior en col·lectors; disseny i construcció d'autor tesis .....	73
Figura 33. Distribuïdors de tub perforat. Elaboració pròpia .....	73
Figura 34. Teules;diseny i construcció d'autor tesis .....	74
Figura 35. Col·locació de les teules adaptant-se a les plaques i detall del purgador d'aire. Disseny i construcció d'autor tesis.....	74
Figura 36. Fotografia de la màquina I, en marxa. Construcció d'autor tesis. ....	75

Figura 37. Crioconcentració amb vi negre. Amb cafè. I amb suc de taronja. Font: autor tesis. ...	75
Figura 38 Caiguda de pel·lícula .....	76
Figura 39. Gel en placa evaporador. Font:autor tesis .....	79
Figura 40. Gruix de gel 7 mm i 9 mm. Font:autor tesis .....	79
Figura 41 Màquina prototip II. Font: autor tesis.....	82
Figura 42 Sistema de fred amb el refrigerant R-404 A. Elaboració pròpia.....	83
Figura 43 Sistema de fred amb el refrigerant R-407 C. Elaboració pròpia .....	84
Figura 44. Disseny de condensador de recollida. Elaboració pròpia .....	87
Figura 45. compressors .....	87
Figura 46. Nou circuit frigorífic descompost amb dos unitats, esquerra unitat II, dreta unitat I. Elaboració pròpia .....	89
Figura 47. Circuit frigorífic Unitat I. Elaboració pròpia.....	89
S'evapora a -5°C. Es condensa a 10°C .....	90
Figura 48. Circuit frigorífic Unitat II. Elaboració pròpia.....	90
Figura 49. Esquema del circuit frigorífic complert. Elaboració pròpia.....	91
Figura 50. Esquema d'estalvi energètic. Elaboració pròpia .....	93
Figura 51. Disseny amb dues etapes. Font: Elaboració pròpia .....	95
Figura 52. Disseny amb dues etapes superposades longitudinalment. Elaboració pròpia .....	96
Figura 53. Vistes: planta, alçat i perfil de las cambres. Elaboració pròpia. ....	97
Figura 54. Sistema hidràulic. Elaboració pròpia.....	98
Figura 55 Croquis crioconcentrador. 2 unitats fred, 6 plaques. Elaboració pròpia .....	99
Figura 56. Concentrat de taronja. Font d'autor tesis. ....	101
Figura 57. Fotos de cristalls de gel i concentrat de taronja. Font d'autor tesis. ....	101
Figura 58. Gel amb traces de suc de taronja.Font d'autor tesis. ....	102
Figura 59. Fotos diverses de cristalls de gel amb traces de taronja. Font d'autor tesis.....	102
Figura 60. Varietats de cafè.....	103
Figura 61. Fotos de cristalls de gel de cafè i concentrat, amb una primera crioconcentració. Font d'autor tesis. ....	105
Figura 62. Cafè, fases intermèdia i final dels cristalls de gel. Font d'autor tesis .....	105
Figura 63. Prova de cafè, amb el crioconcentrador, amb resultat negatiu. Font: autor tesis .....	107
Figura 64. Prova de cafè, amb el crioconcentrador, amb resultat positiu. Font: autor tesis .....	107
Figura 65. Més proves de cafè amb el crioconcentrador, de bons resultats, veient els cristalls de gel. Font: autor tesis .....	108
Figura 66. Cristalls de gel del vi. Font d'autor .....	109
Figura 67. Fotos de gel de vi Font: autor tesis .....	110
Figura 68 Concentrat de vi. Font: autor tesis .....	110
Figura 69. Fotos de proves de sèrum de llet amb resultat positiu. Font: autor tesis .....	112
Figura 70. Fotos cristalls d'aigua (2 <sup>a</sup> crioconcentració, mostra M4+M6) Font: autor tesis.....	118
Figura 71. Fotos concentrat d'aigua (2 <sup>a</sup> crioconcentració, mostra M4+M6) Font: autor tesis ..	118
Figura 72. Fotos 1 <sup>a</sup> crioconcentració Empresa Cosmètica. Font:autor tesis.....	119
Figura 73. Fotos 2 <sup>a</sup> crioconcentració Empresa Cosmètica. Font:autor tesis.....	120
Figura 74. Esquema del crioconcentrador, en 2 etapes. Elaboració pròpia.....	126
Figura 75 Esquema modular del que podria ser la planta de tractament. Elaboració pròpia .....	127
Figura 76. Evaporació al buit Font EMECO .....	132
Figura 77. Balanç de matèria. Font: EMECO.....	133

Figura 78. Fotografies del gel i del concentrat obtingut. Font autor tesis .....	136
Figura 79. Fotografies del gel i del concentrat obtingut, MA-0311. Font: autor tesis.....	137
Figura 80. Fotografies del gel. Font: autor tesis .....	138
Figura 81. Fotografies del gel amb punts sòlids font: autor tesis .....	140
Figura 82. Fotografies del gel i del concentrat obtingut, font: autor tesis .....	141
Figura 83. Fases de purins de porc i vaca. Prova de combustió. font: autor tesis .....	141
Figura 84 Fotografies del gel i del concentrat obtingut, font:autor tesis .....	145
Figura 85. Fotografies del gel i del concentrat obtingut, font:autor tesis .....	147
Figura 86. Fotografies del gel obtingut, font:autor tesis .....	148
Figura 87. Fotografies de la formació d'escuma font:autor tesis.....	148
Figura 88. Lleixius negres font:autor tesis .....	149
Figura 89. Cristalls de gel de lleixius negres, font: autor tesis.....	150
Figura 90. Lleixius negres. Cristalls de gel i concentrats. Font:autor tesis .....	151
Figura 91. Lignina en fase sòlida. Font: autor tesis .....	151
Figura 92. Filtratge permembranes.Font:CTAIMA Outsourcing&Consulting, Oct 2009.....	179
Figura 93. Sistema de concentració i separació per congelació. Font: Mayekawa Mfg.Co.Ltd. .....	181
Figura 94. Laboratoris de la ETSEIB (UPC) Elaboració pròpia .....	183
Figura 95. Multímetre MM 40 de CRISON. Per mesurar T <sup>a</sup> , pH, TDS, conductivitat. Elaboració pròpia .....	183
Figura 96. Màquines varies prototip, amb diferents posicions de bombeig. Elaboració pròpia .	184
Figura 97. Màquina de congelar per immersió. Elaboració pròpia .....	185
Figura 98. Altre equip de fred. Elaboració pròpia .....	185
Figura 99. Màquina de congelar amb metanol. Elaboració pròpia.....	185
Figura 100. Congelador amb N <sub>2</sub> líquid. Elaboració pròpia.....	185
Figura 101. Deshidratadora. Elaboració pròpia .....	186
Figura 102. Càmbra de fred. Elaboració pròpia.....	186
Figura 103. Forns elèctrics utilitzats per les proves dels purins. Elaboració pròpia.....	186
Figura 104. Aparells de mesura pels equips de fred. Elaboració pròpia .....	187
Figura 105. Diversos líquids industrials, per fer proves. Elaboració pròpia .....	188
Figura 106. Màquines expresso de cafè. Cafè, aigua, preparatius per proves. Elaboració pròpia .....	188
Figura 107. Preparació cafè, elaboració pròpia .....	188
Figura 108. Pòster de presentació en la FIRA del Campus Nord de la UPC. Elaboració pròpia .....	190





## ÍNDEX DE TAULES

Taula 1. Valors obtinguts 1 <sup>a</sup> prova cafè. Elaboració pròpia .....	106
Taula 2. Valors obtinguts 2 <sup>a</sup> prova cafè (elaboració pròpia) .....	106
Taula 3. Valors obtinguts de les mostres inicials (elaboració pròpia) .....	116
Taula 4. Valors obtinguts de les mostres inicials decantades (elaboració pròpia) .....	116
Taula 5. Continuació de valors obtinguts de les mostres inicials, decantades (elaboració pròpia) .....	117
Taula 6. Resultats de la 2 <sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia) .....	117
Taula 7. Continuació resultats de la 2 <sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia) .....	117
Taula 8. Valors obtinguts de la mostra inicial (elaboració pròpia) .....	135
Taula 9. Continuació valors obtinguts de les mostres inicials (elaboració pròpia) .....	135
Taula 10. Resultats de la 1 <sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia) .....	136
Taula 11. Resultats de la 1 <sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia) .....	137
Taula 12. Resultats de la mostra, amb un 30% de reducció (elaboració pròpia) .....	138
Taula 13. Resultats de la mostra en 2 <sup>a</sup> crioconcentració, 64% de reducció (elaboració pròpia)	138
Taula 14. Resultats de la mostra de purins de vaca (elaboració pròpia) .....	140
Taula 15. Resultats de la mostra de lixiviat en 1 <sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia) .....	144
Taula 16. Resultats de la mostra 1, de la paperera, en 1 <sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia)	147
Taula 17. Dades i mesures de la mostra de lleixius negres. Elaboració pròpia .....	149
Taula 18. Mesures de la mostra de lleixius negres. Elaboració pròpia .....	150
Taula 19. Paràmetres Directiva Europea d'Aigües Urbanes .....	191
Taula 20. Valors dels paràmetres per abocaments .....	192



## Resum

Una de les tècniques per separar sòlids solubles d'una solució aquosa, és per congelació de l'aigua que conté, practica que es coneix com crioconcentració.

La qualitat excepcional del concentrat que s'obté, per aquest mètode de congelació, és degut al increment de transferència de calor (per estar en contacte amb un mitjà refrigerant) i per la diferència de temperatures (entre líquid i refrigerant).

Es relaciona amb sistemes de cristallització de gel per capa (Flesland,1995) perquè el principi és el mateix, encara que el model que es presenta és significativament diferent, tant per la geometria com pels equips que incorpora.

El fenomen de crioconcentració per pel·lícula descendent, se'n podria anomenar de manera col·loquial, destil·lació freda sòlid líquid, doncs es van separant els components del fluid (l'aigua en forma de gel i consegüentment el concentrat que es forma) aplicant fred i calor a la vegada.

El treball experimental, fonament d'aquesta tesis, ha passat per dues màquines crioconcentradores, semi - industrials, denominades primer i segon prototip, on s'han desenvolupat proves amb líquids alimentaris (vi, suc de taronja i cafè); en líquids industrials (aprofitament de segons productes) i en líquids residuals (per reduir l'aigua i posterior tractament del concentrat).

Han estat expressament construïdes, una després de l'altre, com conseqüència de les millores que s'han anat incorporant en veure els assajos i amb l'objectiu de aconseguir, en el segon prototip, un crioconcentrador per pel·lícula descendent, semi - industrial, per tractar entre 35 i 40 l de líquid, més eficaç, en rendiment energètic i en fer bons concentrats.

El primer prototip de crioconcentrador que es construeix, és una màquina semblant al crioconcentrador de pel·lícula descendent, dissenyat pel Dr. Nacenta, ja presentat, temps enrere, en assajos de concentració de suc de fruites i dissolucions de sucres (Raventós et al, 2007).

En veure el comportament i els primers resultats d'aquest primer prototip, es pretén millorar-lo, atenen a les parts dèbils i afegint peces innovadores d'invenió (autor tesis) (per exemple

col·lectors de disseny) per aconseguir així un segon prototip que doni millors resultats i abraci més tipus de líquids.

S'expliquen els punts claus de la màquina, com per exemple, com aconseguir un bon repartiment del fluid que es vol concentrar i que hagi una bona evaporació - condensació en tot el sistema frigorífic.

Tot gira a fer concentrats de qualitat, que pugin donar un valor afegit als líquids alimentaris, per aquest mètode de pel·lícula descendent, amb l'aplicació de les tècniques conegudes de fred.

De fet es pretén revelar que aquest mètode, basat en principis físics, és millor que la destil·lació clàssica per calor, si es vol obtenir concentrats rics en els seus continguts originals. En l'elaboració de suc de fruites, te l'avantatge de preservar els seus sabors i vitamines.

En un suc de taronja comercial (100% suc fruita) es va obtenir un concentrat del 45% suc fruita (resta aigua amb traces de suc fruita del 1%) sense degradació d'aromes.

I en l'especialitat del cafè (amb els seus 800 volàtils) es va aconseguir en el procés del concentrat, reduir-lo al 55% de cafè concentrat (resta aigua amb traces del 1%) sense perdre els aromes ni el sabor.

També es vol estendre'l als líquids industrials que es necessitin concentrar. És en aquest punt, del tractament de líquids industrials i residuals, on s'ha insistit més de l'experimentació, pels bons resultats obtinguts i per ser proves que en molts àmbits no s'han acabat de fer. S'ha vist que en aquest sector hi ha més demanda degut a que els sistemes coneguts no reuneixen el resultat esperat.

En el tractament de líquids industrial aquosos, s'opera en condicions favorables, reduint el rebuig, aprofitant residus i frenant la proliferació bacteriana, entre altres avantatges.

Pel cas concret d'una multinacional de cosmètica, la mostra que es va tractar, va passar de tenir un contingut de sòlids dissolts, amb  $DQO = 27500$  ppm, fins un aigua amb  $DQO = 27$  ppm, (aigua de la fase gel, en la sortida del crioconcentrador) (anàlisi de DQO, fets per laboratoris Stenco).

S'ha avançat i ja es va proposar, per la multinacional cosmètica, un disseny i pressupost d'una màquina de crioconcentració, per tractar (segons demanda)  $12Tn_{dia}$  d'aigües residuals, en vista dels resultats obtinguts, enfront dels que aconsegueixen actualment amb altres sistemes de depuració (segons la seva documentació).

La darrera fase d'aquest treball vol reflectir l'experiència amb l'experimentació feta i que serveixi a més, per poder extrapolar i dimensionar dissenys d'altres models, basats en la mateixa tecnologia.

Experimentalment queda constància d'allò que es prova comparant-lo amb altres tècniques que ja existeixen però que difereixen substancialment en la forma i en les condicions mecàniques i físiques.

La tècnica és força senzilla i innovadora en la seva aplicació; es treballa a pressió atmosfèrica i temperatures que no solen passar dels  $-5^{\circ}\text{C}$ , oferint una concentració més avantatjosa, i com alternativa a la destil·lació clàssica per calor, en aquells casos que ho requereixin.

Els procediments i operacions són diversos segons el resultat que es busca i a l'escala que es vol.

Es fa un breu repàs dels models existents, coneguts amb diferents nomenclatures, que s'utilitzen per fer concentrats, per completar amb un model innovador i d'estalvi energètic considerat, de crioconcentració per plaques de pel·lícula descendent, mitjançant sistemes de generació de fred, que es poden fer "a mida".

El treball té un recorregut de feina i experimentació, fet en els darrers sis anys, amb els dos prototips "reals", que s'han anat millorant dia a dia, on s'han fet totes les proves i assajos experimentals.

Sovint es parla de resultats qualitatius, en veure el comportament d'aquest sistema, que s'uneixen a les mesures quantificades fetes.

Una màquina experimental en funcionament, s'ha de retocar contínuament, segons les condicions d'ambient (temperatura i humitat), de parades - arrancades, del sistema de fred, del tipus d'alimentació que es fa, dels aïllaments, més o menys encertats, etc. Tots aquests paràmetres influeixen i van donant valors, que es tenen que avaluar en funció de les condicions d'aquell moment.

*Cada líquid es té que assajar primer, amb moltes proves i estar segur, abans de prendre decisions definitives, per construir un model de màquina.*

Altres dissenys de màquines esperen el seu moment d'actualització, doncs el fi és d'ampliar i millorar la tècnica, per fer màquines crioconcentradores, on es puguin concentrar els líquids més difícils.

No es deixa de banda que també un dels objectius és fer un sistema de fred eficient millorant el COP i amb vistes d'incorporar-lo al sector industrial.

Els sistemes de refrigeració són també innovadors, amb el seu disseny i amb les noves càrregues i barreges de refrigerants, incorporant a més, acoblaments nous.

La recerca que s'ha fet, està dirigida principalment al tractament i a la concentració de líquids amb contingut d'aigua, amb major o menor percentatge i que es vol extreure en forma de gel per obtenir el concentrat.

Amb el camp de líquids industrials i residuals, que són els que han donat més casos i conseqüent experiència, s'arriba fins el punt de poder fer demostracions als propis clients potencials, per què confien en el sistema i pugin fer les inversions necessàries.

Es pot dir que les **aportacions destacades** en aquesta tesis són:

- Resolució de la distribució uniforme del líquid a concentrar en les plaques fredes.
- Aplicació d'aquest procés de concentració per a residus industrials.

## Paraules clau

Crioconcentrador. Destil·lació freda sòlid líquid. Cristal·lització. Pel·lícula descendent. Congelació. Concentrat.

## Resumen

Una de las técnicas para separar los sólidos solubles de una solución acuosa, es por congelación del agua que contiene, práctica que se conoce como crioconcentración.

La calidad excepcional del concentrado que se obtiene, por este método de congelación, es debido al aumento de transferencia de calor (por estar en contacto con un medio refrigerante) y por la diferencia de temperaturas (entre líquido y refrigerante).

Se relaciona con sistemas de cristalización de hielo por capa (Flesland, 1995) porque el principio es el mismo, aunque el modelo que se presenta es significativamente diferente, tanto en términos de geometría como por el equipamiento que incorpora.

El fenómeno de la crioconcentració por película descendiente, se podría llamar de manera coloquial, destilación fría sólido líquido, pues se van separando los componentes del líquido (el agua en forma de hielo y consecuentemente el concentrado que se forma) aplicando frío y calor al mismo tiempo

El trabajo experimental, la base de esta tesis, ha pasado por dos máquinas crioconcentradoras, semi-industriales, denominadas primer y segundo prototipo, donde se han desarrollado pruebas con líquidos alimentarios (vino, zumo de naranja y café); en líquidos industriales (aprovechamiento de segundos productos) y en líquidos residuales (para reducir el agua y posterior tratamiento de concentrado).

Han sido expresamente construidas, una después de la otra, como resultado de las mejoras que se han incorporado viendo los ensayos y con el objetivo de alcanzar, en el segundo prototipo, un crioconcentrador de película descendiente, semi-industrial, para tratar entre 35 y 40 l de líquido, más eficaz, en eficiencia energética y en hacer buenos concentrados.

El primer prototipo crioconcentrador que se construye, es una máquina similar al crioconcentrador de película descendiente, diseñado por el Dr. Nacenta, ya presentado, tiempo atrás, en ensayos de concentración de zumos de frutas y disoluciones de azúcares (Raventós et al, 2007).

Viendo el comportamiento y los primeros resultados de este primer prototipo, se pretende mejorarlo, atendiendo a las partes débiles y añadiendo piezas innovadoras de invención (autor tesis) (por ejemplo colectores de diseño) para conseguir un segundo prototipo que dé mejores resultados y abarque más tipos de líquidos.

Se explican los puntos clave de la máquina, como por ejemplo, cómo conseguir una buena distribución de líquido que se desea concentrar y que tenga una buena evaporación-condensación en todo el sistema frigorífico.

Todo gira en hacer concentrados de calidad, que puedan dar un valor añadido a los líquidos alimentarios, por este método de película descendiente, con la aplicación de las técnicas conocidas de frío. De hecho, se pretende revelar que este método, basado en principios físicos, es mejor que la clásica destilación por calor, si se quiere obtener concentrados ricos en sus contenidos originales. En la elaboración de zumos de frutas, tiene la ventaja de preservar sus vitaminas y sabores.

En un zumo de naranja comercial (100% zumo de fruta) se consiguió un concentrado del 45% zumo de fruta (resto agua con trazas de zumo de fruta del 1%) sin degradación de aromas.

Y en la categoría del café (con sus 800 volátiles) se consiguió en el proceso de concentrado, reducirlo hasta el 55% de café concentrado (resto agua con trazas del 1%) sin perder los aromas ni el sabor.

También se quiere extender a fluidos industriales que se necesiten concentrar. Es en este punto, del tratamiento de residuos industriales y residuales, donde se ha insistido más de la experimentación, por los buenos resultados obtenidos y por ser pruebas que en muchos ámbitos no se han acabado de hacer. Se ha visto que en este sector hay más demanda debido a que los conocidos sistemas no cumplen con el resultado esperado.

En el tratamiento de líquidos industriales acuosos, se opera en condiciones favorables, reduciendo el rechazo, aprovechamiento residuos y frenando la proliferación bacteriana, entre otras ventajas.

Para el caso específico de una multinacional cosmética, la muestra que se trató, pasó de tener un contenido de sólidos disueltos, con DQO = 27500 ppm, hasta un agua con DQO = 27 ppm, (agua de la fase hielo, en la salida del crioconcentrador) (análisis de DQO, hecho por laboratorios Stenco)

Se ha avanzado y ya se propuso, para la multinacional cosmética, un diseño y presupuesto de una máquina de crioconcentración, para tratar (según demanda) 12Tn/día de aguas residuales, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, frente a los que obtienen actualmente con otros sistemas de purificación (según su documentación).



La última fase de este trabajo quiere reflejar la experiencia con la experimentación realizada y que sirva además, para poder extrapolar y dimensionar diseños de otros modelos, basados en la misma tecnología.

Experimentalmente queda constancia de aquello que se prueba comparándolo con otras técnicas que ya existen pero que difieren sustancialmente en la forma y en las condiciones físicas y mecánicas.

La técnica es bastante sencilla e innovadora en su aplicación; se trabaja a presión atmosférica y temperaturas que no suele pasar de  $-5^{\circ}\text{C}$ , ofreciendo una concentración más ventajosa, y como alternativa a la clásica destilación por calor, en aquellos casos que lo requieran.

Los procedimientos y operaciones son diversos según el resultado que se busca y a la escala que se quiere.

Se hace una breve revisión de los modelos existentes, conocidos con diferentes nomenclaturas, que se utilizan para hacer concentrados, para completar con un modelo innovador y de ahorro energético considerado, de crioconcentración por placas de película descendiente, mediante sistemas de generación de frío, que se pueden hacer "a medida".

El trabajo tiene una trayectoria de trabajo y experimentación, hecho en los últimos seis años, con los dos prototipos "reales", que han ido mejorando día a día, donde se han hecho todas las pruebas y ensayos experimentales.

A menudo se habla de resultados cualitativos, viendo el comportamiento de este sistema, que se unen a las cuantificadas según medidas.

Una máquina experimental en funcionamiento, se ha de retocar continuamente, según las condiciones ambientales (temperatura y humedad), de paradas - arrancadas, del sistema de frío, del tipo de alimentación que se hace, de los aislamientos, más o menos acertados, etc. Todos estos parámetros influyen y van dando valores, que tienen que ser evaluados en función de las condiciones de aquel momento.

*Cada líquido tiene que ensayarse primero*, con muchas pruebas y estar seguro, antes de tomar decisiones definitivas, para construir un modelo de máquina.

Otros diseños de máquinas, esperan su momento de actualización, porque el fin es ampliar y mejorar la técnica, para hacer máquinas crioconcentradoras, donde se pueda concentrar los líquidos más difíciles.

No se deja de lado que también uno de los objetivos es hacer un sistema de frío eficiente mejorando el COP y con miras a incorporar en el sector industrial.

Los sistemas de refrigeración son también innovadores, con su diseño y con nuevas cargas y mezclas de refrigerantes, incorporando además nuevos acoplamientos.

La investigación que se ha hecho, está dirigido principalmente al tratamiento y a la concentración de líquidos con contenido de agua, con un porcentaje mayor o menor y que se desea extraer en forma de hielo para obtener el concentrado.

En el campo de líquidos industriales i residuales, que son los que han dado más casos y consecuente experiencia, se ha llegado al punto de hacer demostraciones a clientes potenciales, para que confíen en el sistema y puedan hacer las inversiones necesarias.

Se puede decir que las **contribuciones destacadas** en esta tesis son:

- Resolución de la distribución uniforme del líquido concentrado en las placas frías.
- Aplicación de este proceso de concentración para residuos industriales.

## Palabras clave

Crioconcentrador. Destilación fría sólido líquido. Cristalización. Película descendiente.

Congelación. Concentrado.

## Abstract

One of the techniques for separating soluble solids in an aqueous solution, is for freezing of water that contains, which is known as freezing concentrated.

The exceptional quality of the concentrate obtained, by this method of freezing, is due to the increase of transfer of heat (for being in contact with a cooling medium) and by the difference in temperature (between liquid and refrigerant).

It relates to systems of crystallization of ice by layer (Flesland, 1995) because the principle is the same, although the model presented is significantly different, both in terms of geometry and the equipment that incorporates.

The phenomenon of the cryoconcentration by descendant film, might be called in colloquial way, cold distillation liquid solid, because the liquid components are separating (water in form of ice and consequently concentrate that forms) by applying heat and cold at the same time.

The experimental work, the basis of this thesis, has gone through two machines cryoconcentration, semi - industrial, known as first and second prototype, where have been developed tests with food liquids (wine, orange juice and coffee); (use of second products) industrial liquids and liquids waste (to reduce water and subsequent treatment of concentrated). They have been expressly built, one after the other, as a result of the improvements that have been incorporated to watching trials and with the aim of achieving, in the second prototype, a cryoconcentrator of film descendant, semi-industrial, to between 35 and 40 l of liquid, more effective, in energy efficiency and make good concentrates.

The first prototype cryoconcentrator that is built, is a machine similar to the descendant film cryoconcentrator, designed by Dr. Nacenta, as presented, long ago, in trials of concentration of solutions of sugars and fruit juices (Raventós et al, 2007).

Seeing the behavior and the first results of this first prototype, intends to improve it, according to the weak parts and adding innovative invention (author thesis) parts (for example design collectors) to get a second prototype which gives better results and cover more types of liquids.

Explains the key points of the machine, as for example, how to get a good liquid distribution to be focus and having a good evaporation - condensation in the entire cooling system.

Everything revolves to make concentrated quality, which can give added value to the food liquids, this method of descending film, with the application of the techniques of cold. In fact, intends to reveal that this method, based on physical principles, is better than classical distillation for heat, if you want to get concentrated rich in original content. In the preparation of fruit juices, it has the advantage of preserving their vitamins and flavors.

In a commercial orange juice (100% fruit juice) got a 45% concentrate juice fruit (rest water with trace amounts of 1% fruit juice) without degradation of aromas. And in the category of coffee (with its volatile 800) was achieved in the process of concentrate, reduce it by up to 55% of concentrated coffee (the rest water with trace amounts of 1%) without losing the aromas and taste.

It also wants to extend to industrial fluids as needed to focus. It is at this point, in the treatment of industrial and sewage waste, where it has insisted more than experimentation, by the good results obtained and as evidence that in many areas they have not finished making. It has been in this sector there is more demand since the known systems do not meet the expected result.

In the treatment of industrial aqueous fluids, it operates in favorable conditions, reducing the rejection, waste utilization and slowing down the bacterial proliferation, among other advantages.

For the specific case of a multinational cosmetics, sample which was, went from having a content of dissolved solids, with cod = 27500 ppm, to a cod = 27 ppm water (water phase ice, at the exit of the cryoconcentrator) (analysis of cod, made by laboratories Stenco)

Progress and already proposed, for the multinational cosmetics, design and budget of a machine of freeze concentration, to treat (on-demand) 12Tn/day of wastewater, taking into account the results, versus those that currently get with other systems (according to their documentation).

The last phase of this work wants to reflect experience with the experimentation carried out and that also serve to extrapolate and sizing designs of other models, based on the same technology.

Experimentally is evidence of what is tested by comparing it with other techniques that already exist but which differ substantially in the form and in the physical and mechanical conditions.

The technique is quite simple and innovative in its application; working at atmospheric pressure and temperatures that rarely move from - 5 ° C, providing a concentration more advantageous, and as an alternative to the classical distillation for heat, in cases that require it.

Operations and procedures are different depending on the result you are looking for and at the level that you want to.

A brief review of existing models, known by different names, which are used to make concentrated, to complete with an innovative model and energy saving considered of freeze concentration by plates of film descendant, through cold generation systems, which can be 'tailor-made' is made.

The work has a history of work and experimentation, made in the past six years, with the two "real" prototypes, which have been improving day by day, where all tests and experimental trials have been done.

One often speaks of qualitative results, seeing the behavior of this system, joining the quantified according to measurements.

An experimental machine in operation, must be continuously, enhance the environmental conditions (temperature and humidity), stop and reverse, of the system of cold, of the kind that food which is made of the isolates, more or less successful, etc

All these parameters influence and give values, which have to be evaluated according to the conditions of that time.

Each liquid has to be tested first, with many tests and make sure, before taking decisions, to build a model of machine.

Other designs of machines, expect your time of update, because the purpose is to expand and improve the technique, to make machines cry concentration, where can concentrate harder liquids.

It does not leave out that one of the objectives is also to make a cold efficient to improving the COP and system with a view to incorporating in the industrial sector. Cooling systems are also innovative, with its design and new burdens and mixtures of refrigerants, incorporating also new links.

Research that has been done, is aimed mainly at treatment and to the concentration of liquids with water, with a greater or lesser percentage content and which you want to extract in the form of ice for the concentrate.

In the field of liquid industrial waste i, which are those who have more cases and consistent experience, you reach the point make demonstrations to potential customers, so they trust the system and can make the necessary investments.

You can say contributions highlighted in this thesis are:

- Resolution of the uniform distribution of liquid concentrate on cold plates.
- Application of this process of concentration for industrial waste.

#### Key Word

Cryoconcentrator. Cold distillation liquid solid. Crystallization . Descending film. Freezing. Concentrated.

## Glossari de sigles, definicions i equivalències

### Sigles

<u>Sigla</u>	<u>Descripció</u>	<u>Unitats</u>
<b>A</b>	àrea	[m <sup>2</sup> ]
<b>a<sub>p</sub></b>	amplada placa	[m]
<b>C</b>	Concentració.	[% w/w],[°B],[mg/L]
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentració inicial de solut a la fase líquida	[% w/w],[°B],[mg/L]
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentració de solut en el producte final	[% w/w],[°B],[mg/L]
<b>C<sub>a</sub></b>	Concentració de solut en el fluït de l'alimentació	[% w/w],[°B],[mg/L]
<b>C<sub>g</sub></b>	Concentració de solut en el gel	[% w/w],[°B],[mg/L]
<b>CCSR</b>	Intercanviador de calor superficial raspat.	
<b>COP</b>	Coefficient of Performance	
<b>DQO</b>	Demanda Química d'Oxigen	[mg O <sub>2</sub> /l].
<b>LNG ó GNL</b>	Gas Natural Liquat	
<b>M.O.</b>	Matèria orgànica	[mg/L]
<b>°B, °Brix</b>	Graus Brix.	[°B]
<b>pH</b>	Determinació de alcalinitat o acidesa	
<b>ppm</b>	parts per milió	[mg/l]
<b>Re</b>	nombre de Reynolds	
<b>T</b>	temperatura	[°C], [°K]
<b>T<sub>C</sub></b>	temperatura condensació	[°C]
<b>T<sub>E</sub></b>	temperatura evaporació	[°C]

$T_f$	temperatura del medi a refrigerar	[°C]
$T_c$	temperatura del medi refrigerant en condensació	[°C]
$t$	temps	[s]
<b>TDS</b>	sòlids totals dissolts	[mg/l]
$W_i$	kg de gel obtinguts / Kg fluid alimentació	[kg <sub>gel</sub> / kg <sub>alim</sub> ]
$\lambda_{gel}$	Conductivitat tèrmica del gel	[ W / m K ]
$\lambda_{H_2O}$	Conductivitat tèrmica del aigua	[ W / m K ]
$\rho$	Densitat del fluid	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\nu$	Viscositat cinemàtica	[m <sup>2</sup> /s]
$\mu$	Viscositat dinàmica	[kg/ms]
$X$	Conductivitat	[μS/cm]
$\eta$	Rendiment	
$\Gamma$	Cabal màssic per amplada d'unitat de superfície [Kg/m s]	
$\sigma$	Tensió superficial	[N/m]
<b>kJ</b>	Kilojuls	[kJ]
<b>kJ/kg</b>	Kilojuls/kg	[kJ / kg]
<b>kWe</b>	kilowats elèctrics	[kW]
<b>kWf</b>	kilowats de fred	[kW]

## Definicions

**Concentració** [ Unitats]. Hi han diferents formes d'expressar-la, com:

- [% w/w], (en percentatge en pes)
- [°B] ,(en graus Brix)



- Percentatge en massa:  $\% \text{ massa} = (\text{g solut} / \text{g dissolució}) \cdot 100$
- Percentatge en volum:  $\% \text{ volum} = (\text{ml solut} / \text{ml dissolució}) \cdot 100$
- Grams per litre: g solut/ litres dissolució
- ppm: [mg/l]
- pH: mesura la concentració de ions hidrogen

**Conductivitat elèctrica (EC):** [[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ], [ $\text{mS}/\text{cm}$ ]. (En microsiemens/cm, ó milisiemens/cm)

**COP:** (Coefficient of Performance) coeficient de rendiment de les màquines tèrmiques que expressen la relació entre la potència tèrmica subministrada (potència frigorífica  $Q_f$ ) i la potència elèctrica que es consumeix (potència absorbida pel compressor  $P_c$ ).  $\text{COP} = Q_f / P_c$

**DQO:** Demanda Química d'Oxigen; és un paràmetre que mesura la quantitat de substàncies susceptibles de ser oxidades per mitjans químics que hi ha dissoltes o en suspensió en una mostra líquida. S'utilitza per mesurar el grau de contaminació i s'expressa en mil·ligrams d'Oxigen diatòmic per litre [ $\text{mg O}_2/\text{l}$ ].

**EDAR:** Estació depuradora d'aigües residuals

**Graus Brix.** [°B] . És una escala emprada en la indústria del sucre, els graus de la qual donen el percentatge en pes de sacarosa pura continguda en una solució

**Lleixiu negre:** residu obtingut en les fases d'elaboració de pasta de paper.

**pH:** És una mesura de la concentració de ions hidrogen. Es defineix com el logaritme de l'invers de la concentració de ions  $\text{H}^+$   $\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+]$ .

La interpretació va relacionada amb l'alcalinitat o acidesa.

**ppm:** parts per milió, unitat que mesura la concentració. Quantitat de matèria continguda en una part sobre un total d'un milió de parts.

1 ppm correspon a 1  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 1  $\text{mg}/\text{kg}$  o (per l'aigua) 1  $\text{mg}/\text{l}$ .

**TDS** [ $\text{mg}/\text{l}$ ]: Són els sòlids totals dissolts en l'aigua i està relacionat amb la conductivitat. Quant més gran sigui la quantitat de sals dissoltes major serà la conductivitat.

$\sigma$ : tensió superficial. La tensió superficial és una manifestació de les forces intermoleculars a l'interior dels líquids. Les seves unitats són  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$  (en el SI)

$\Gamma$ : taxa de cabal màssic per amplada d'unitat de superfície

## Equivalències

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 (\text{kg}\cdot\text{m/s}^2)/\text{m}^2 = 1 \text{ kg/m}\cdot\text{s}^2$$

$$1 \text{ Pa} = 0,01 \text{ mil}\cdot\text{libar}$$

$$1 \text{ Pa} = 0,00001 \text{ bar} = 10^{-5} \text{ bar}$$

$$1 \text{ poise (P)} \equiv 1 \cdot \text{g}(\text{s}\cdot\text{cm})^{-1} \equiv 1 \text{ dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2} \equiv 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

**cp**: centipoise (símbol: cP o cps), equivalent a un milipascal segon (mPa·s)

$$\mu\text{m}: (\text{micra}, 1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-6} \text{ m})$$

$$\text{nm}: (\text{nanòmetre}, 1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-3} \mu\text{m})$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 (\text{kg}\cdot\text{m/s}^2)/\text{m}^2 = 1 \text{ kg/m}\cdot\text{s}^2$$

$$1 \text{ Pa} = 0,01 \text{ mil}\cdot\text{libar}$$

$$1 \text{ Pa} = 0,00001 \text{ bar} = 10^{-5} \text{ bar}$$

$$1 \text{ poise (P)} \equiv 1 \cdot \text{g}(\text{s}\cdot\text{cm})^{-1} \equiv 1 \text{ dina}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2} \equiv 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \mu\text{g/g} = 1 \text{ mg/kg} = 1 \text{ mg/l}$$

$$500 \text{ ppm} \equiv 1000 \text{ mS/cm} \rightarrow 1 \text{ ppm} \equiv 2 \mu\text{S/cm} \text{ (Equivalències en les mesures de conductivitat)}$$

# 1 Camp de treball i estat de la tècnica

## 1.1 Introducció del camp de treball

La concentració de líquids és una tècnica coneguda des de fa molts anys, que té l'objectiu de reduir el volum del producte, afavorint a més el transport i l'emmagatzematge així com la distribució en el seu ús quotidià, el que permet a les empreses un continu abastament.

Les tècniques que s'han anat desenvolupant han tingut diferents variants, segons la matèria prima a tractar però casi sempre han anat orientades a fer-ho per evaporació.

La criocongelació com congelació de l'aigua de la solució, ofereix millor qualitat en els concentrats com conseqüència de la transferència de calor i major diferència de temperatures entre fases (fluid i refrigerant).

Els assajos es porten a terme amb una màquina que s'anomena crioconcentrador de plaques de pel·lícula descendent. Pertanyeria als congeladors amb refredament intern i amb cristal·lització per capa. En aquests tipus de concentradors, el refredament es fa per contacte de la paret amb la solució que s'està cristal·litzant.

En la cristal·lització per capa, el gel es forma sobre la superfície del bescanviador i després d'un temps de creixement, la capa formada de gel es separa.

El fluid a tractar, va baixant en forma continua, per les plaques evaporador es en mode de pel·lícula d'uns 2 mm de gruix, formant una capa de gel que s'adhereix a la placa; aquest procés es va repetint fins obtenir el gruix de gel adient.

La crioconcentració es podria anomenar com, destil·lació freda sòlid líquid. És una destil·lació on es dona fred, per glaçar l'aigua que es va separant de la solució i a continuació calor per separar el gel de la placa i també per desfer-lo, i això en continu. Fixant-se en les columnes de destil·lació, es dona calor per la part baixa i refrigeració en la part alta. És aquest doble efecte que s'aconsegueix que el gel passi a aigua líquida donant calor, per tant també en el procés, es dona fred i calor.

Aquesta tecnologia de fred, es fa sense influir en les substàncies que contenen els líquids a concentrar, permetent així que no es perdin els volàtils. Ens interessa captar l'aigua en forma de gel, per concentrar, però passant de líquid a sòlid, sense interfície líquid - vapor.

Bàsicament podríem dir, que per concentrar en fred necessitem: una cambra amb un sistema de fred controlable i reversible (per donar calor, afavorint el despreniment del gel, una vegada format) i un sistema hidràulic de flux també controlable.

Esquemàticament podríem dir:

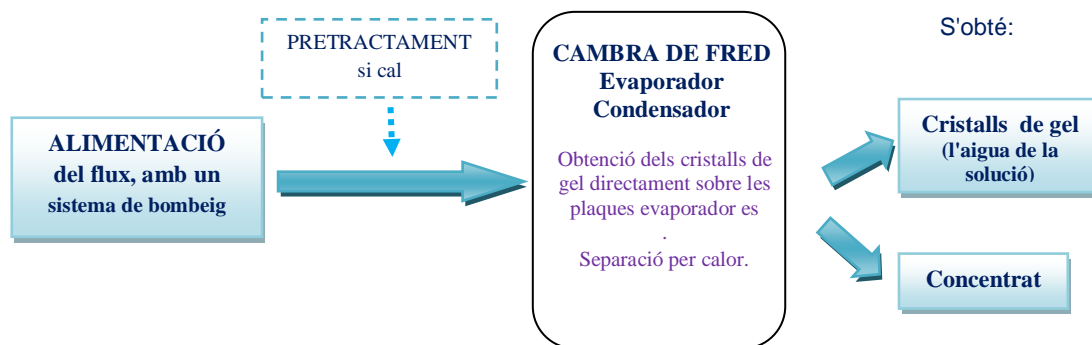


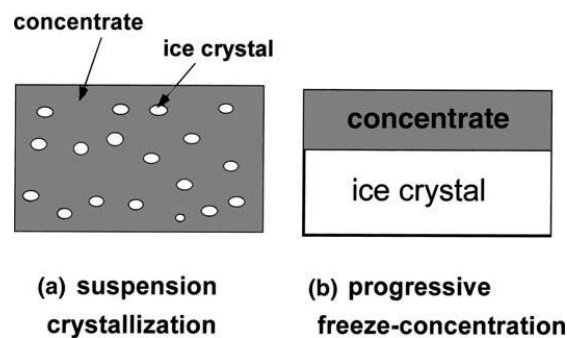
Figura 1. Esquema bàsic de crioconcentrador. Font: elaboració pròpia

## 1.2 Estat de la tècnica

Ja en els anys cinquanta es feien experiments amb tècniques de fred, encara que no va ser fins el setanta que es van construir els primers equips industrials.

Essencialment tenim dos mètodes per obtenir concentrats, mitjançant la cristallització del gel; el mètode de cristallització per suspensió (Huige, &Thijssen,1972), que és el més habitual a escala industrial, on es produeix la nucleació dels cristalls de gel i el seu creixement fins assolir la grandària adient.

I el de cristallització per capa en una superfície refredada (Muller&Sekoulov, 1992; Flesland, 1995), amb les seves diferències.



*Figura 2. Dos mètodes de concentració per congelació. Font: Miyawaki O.(2001)*

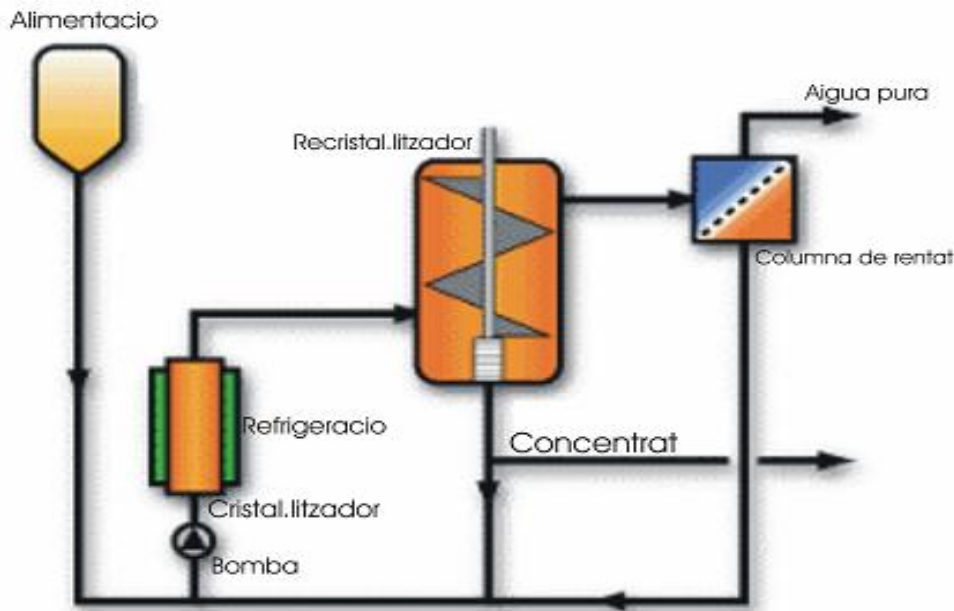
El mètode de cristallització en capa presenta més avantatges que el de cristallització per suspensió, perquè el procés és molt més senzill, el que facilita desenvolupar nous equips. Així mateix, des del punt de vista de la separació del gel, és més destacable.

A part de totes les variants experimentals de laboratori, que més o menys, demostrin el seu funcionament i resultat, es troben com més important a nivell industrial i ja desenvolupat, el que ofereix la Companyia GEA Process Engineering S. A. (GEA, 2011) basat en el origen desenvolupat per Grenco)

### 1.2.1 Mètode de GEA ProcessEngineering S.A de C.V. Esquema.

Concentració per congelació de Niro Process Technology.

Diagrama conceptual:

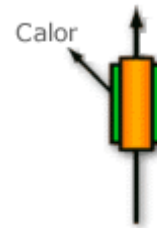


*Figura 3 Esquema del mètode de GEA*

### 1.2.2 Procés de Concentració per Congelació GEA Process Engineering

#### Pas 1

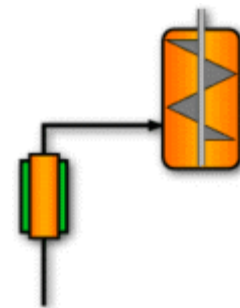
Tot comença des del punt de vista del cristall de gel, traient calor de la solució. Això es fa normalment, utilitzant un intercanviador de calor superficial raspat (CCSR). La superfície interior es raspada per una fletxa rotatòria mentre l'exterior es refreda per un refrigerant. Cristalls de gel molt petits es formen en aquesta superfície freda.



*Figura 4. Mètode de GEA, pas 1*

### **Pas 2**

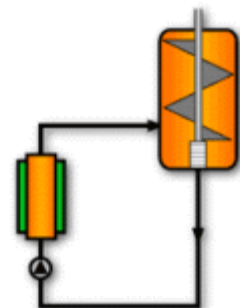
Una vegada que els cristalls es formen en la CCSR, entren en un envàs mixt anomenat re cristal·litzador. La majoria dels cristalls petits es fondre'n aquí, permetent que els més grans creixin. Això es coneix com a maduració i és el cor del procés separat de nucleació i creixement.



*Figura 5. Mètode de GEA, pas 2*

### **Pas 3**

Com es vol un corrent continu de petits cristalls al re cristal·litzador, s'ha d'extreure el líquid del filtre en el re cristal·litzador i circular-ho a la CCSR.



*Figura 6. Mètode de GEA, pas 3*

#### Pas 4

Una vegada que hi ha prou cristalls en el re cristal·litzador, es pot començar a separar-los del líquid concentrat.

Aquesta separació té lloc en una columna rentadora. Aquí se separen els cristalls del líquid, es renten per treure qualsevol concentrat, es fonen i es descarreguen com aigua pura.

Es torna el concentrat al re cristal·litzador.

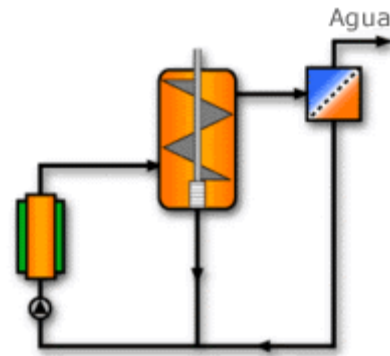


Figura 7. Mètode de GEA, pas 4

#### Pas 5

Alimentació fresca substitueix l'aigua que s'extreu del sistema. L'alimentació es barreja amb la corrent de recirculació alimentant al CCSR.

Degut a que l'alimentació està reemplaçant l'aigua que es retira del sistema la concentració dels sòlids solubles en el sistema incrementarà.

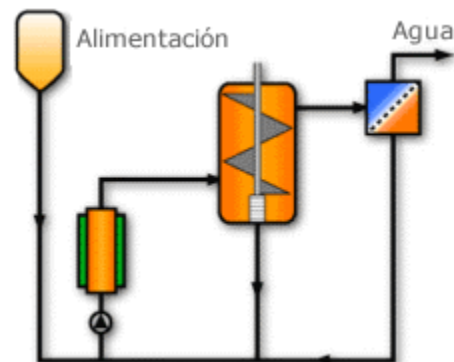


Figura 8. Mètode de GEA, pas 5

#### Pas 6

Tot el que s'afegeix, és treu traient el producte concentrat. Això és descarregat simplement de la línia líquida de recirculació després del filtre.



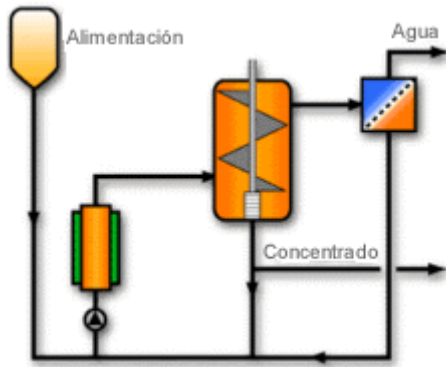


Figura 9. Mètode de GEA, pas 6. Foto de la planta.

Ja que el concentrat conté tots els sòlids solubles originalment en l'alimentació, el sistema romandrà ara constant. (Gea Niro, 2010)

### 1.2.3 Separació en Columna Rentadora

#### Tecnologia de la Columna Rentadora

La tecnologia Niro® de la Columna Rentadora

Niro ha patentat dos tipus de tecnologies de columna rentadora. Ambdós tipus utilitzen compressió mecànica per moure el llit de cristalls a través de la columna i per tant es classifiquen com columnes del tipus transportació forçada. La il·lustració mostra una columna continua "tipus cargol" que utilitza un cargol rotatori per la compressió i transport del llit. Un cop que la barreja d'alimentació entra en la columna, la major part del líquid es treu a través d'un filtre. Els cristalls es veuen obligats a través de la columna on es renten per treure qualsevol impuresa restant.

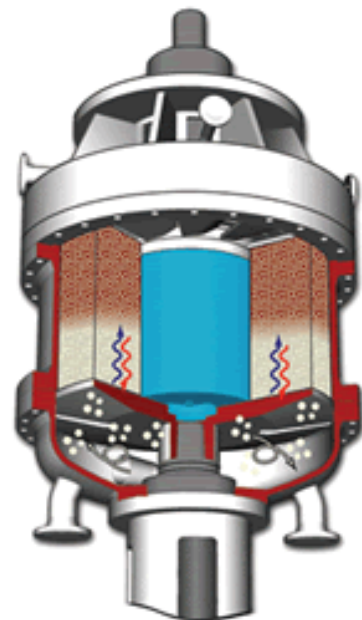


Figura 10. Tecnologia Niro

## Pas 1

### Compressió

Encara que els dos tipus de la columna rentadora difereixen de la manera que mouen els cristalls a través de la columna, són similars pel que fa a la producció de productes purs.

El cristal·litzador generalment produirà una barreja de cristalls amb una densitat de sòlids entre el 30 i 40% de sòlids. El primer pas és treure la major part del licor mare i així, la major part d'impureses.

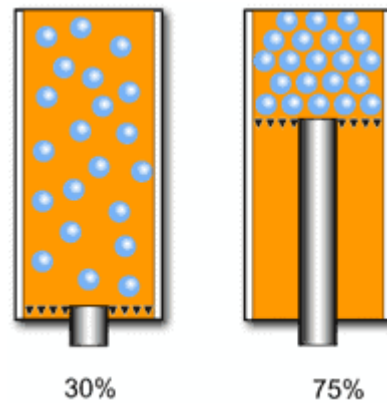


Figura 11. Tecnologia Niro. Compressió

Aquest pas de compressió incrementarà la densitat de sòlids d'un 30% fins a entre 60-80% . El licor de mare s'evacua a través d'un filtre i els cristalls són retinguts.

## Pas 2

### Rentat a pressió

Un cop es comprimeix la mescla per formar un llit compacte de cristalls i licors mare, el llit es pot rentar per eliminar qualsevol licor mare restant

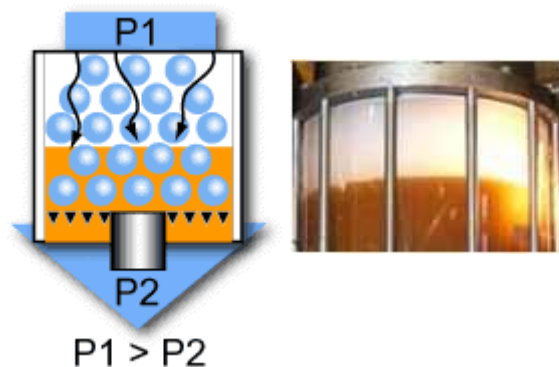


Figura 12. Tecnologia Niro, pas 2

Un flux de producte pur fos, és forçat per darrera a través del llit de cristalls retinguts, augmentant la pressió a sobre de la columna. Això forma una capa límit entre el licor pur de rentat i el licor mare impur.

Aquest "front de rentat " així anomenat, té certes característiques especials que proporcionen capacitats úniques de rentat a la marca Niro.

### Separació en Columna Rentadora

#### Pas 3

##### El front de rentat

Els cristalls entren a la columna en equilibri amb el licor mare i estaran a la mateixa temperatura la seva mescla d'alimentació ( $T_{cry}$ ). El front de rentat és la zona on els cristalls van a ser encerclats pel licor de mare ric en impureses fins a on hi ha producte pur. Els cristalls damunt del front de rentat són en equilibri amb el líquid de rentat que els envolta ( $T_{was}$ ), que és la temperatura de fusió de l'aigua pura ( $0^{\circ}\text{C}$ ).

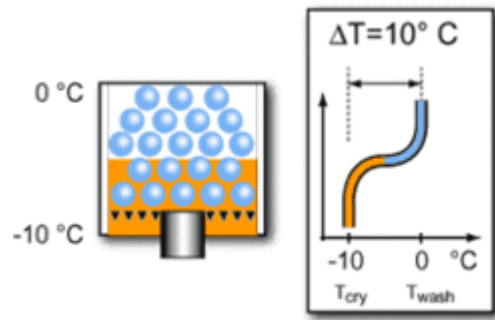


Figura 13. Tecnologia Niro, pas 3

##### Rentat Eficient

El producte pur generalment té una temperatura superior respecte la barreja d'alimentació. (per exemple.  $T_{was} - T_{cry} = +10^{\circ}\text{C}$ ). Els cristalls freds necessiten absorbir calor fins que arriben a la temperatura de rentat.

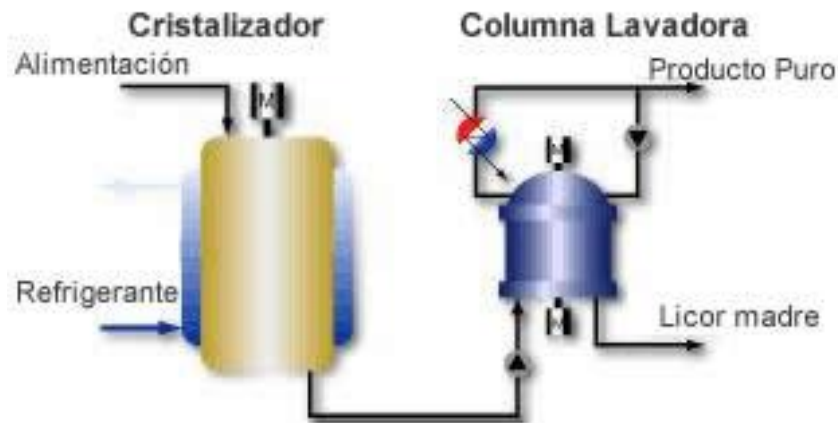
La calor necessària per augmentar la temperatura de la massa de cristalls es subministra per la re cristal·lització del producte pur utilitzat com fluid de rentat. Això li dona un cabal net de líquid de rentat al front de rentat i torna al líquid de rentat com nous cristalls.

Rentat eficaç i consum zero del líquid de rentat.

#### 1.2.4 Cristal·lització de fosa

Configuració típica per un sistema de cristal·lització de suspensió de fosa. El producte cru es refreda en un cristal·litzador superficial raspat. Això produeix cristalls purs de producte i un

líquid concentrat d'impureses. Aquesta barreja és bombejada cap una columna rentadora on els cristalls sòlids són separats i es renten per eliminar les impureses restants. Els cristalls de producte pur es fonen i es descarreguen del sistema.



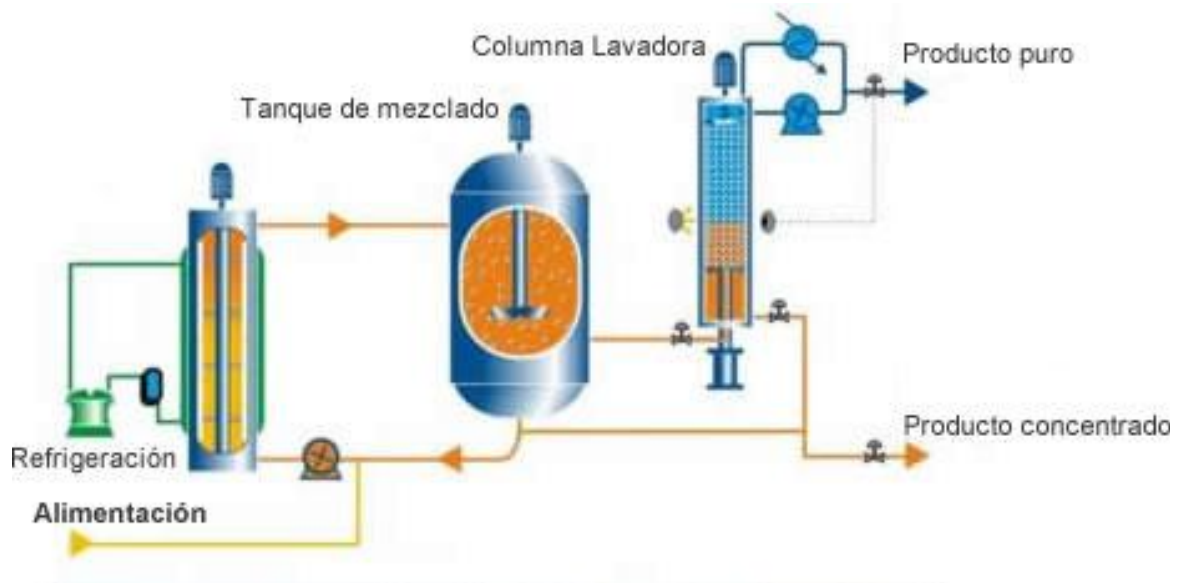
*Figura 14. Tecnologia Gea-Niro, cristallització*

### 1.2.5 ICECON® Nova Concentració per Congelació

Un sistema de baix cost que s'obre a la tecnologia de concentració per congelació a nous mercats a través de la innovació, la simplificació i la normalització.

La concentració per congelació ha estat de bon tros el mètode preferit per a concentrar solucions aquoses especialment per a materials sensibles a la calor. No obstant això, fins ara tots els sistemes eren dissenyats individualment, el que feia ser massa costós per a algunes aplicacions habituals.

Ara, amb un procés d'Enginyeria innovadora, la simplificació de procés i la estandardització dels components, patentats ICECON®, els equips i costos d'energia es redueixen significativament, fent de la concentració per congelació una opció pràctica per gran nombre d'aplicacions en la indústria alimentària en constant creixement.



*Figura 15. Tecnología Gea-Niro. Esquema general*

Fixant-nos en l'estat de la tècnica en aquests temes de concentració per fred, s'han trobat mètodes que podrien, a primera vista, semblar similars, però quan s'analitzen de prop es veuen les diferències. Es a dir, hi han diferències significatives d'un mètode a un altre, tan en les tècniques mecàniques i de fred com en el rendiment aconseguït en les seves variants. Hi han aparells que fan la cristallització del gel a pressió elevada i baixes temperatures, separant els cristalls mitjançant filtres o per centrifugació. (Huige, 1972).

*Les condicions de pressió i moviment del fluid, a més de la temperatura, fan diferent el procediment i com conseqüència, ofereixen resultats diferents.*

Hi han publicacions que toquen aquest tema de concentració per congelació, amb les seves variants, segons siguin concentracions obtingudes en suspensió o en pel·lícula. Són anomenats i classificats, per la majoria dels autors, amb el nom de crioconcentració.

L'experimentació més recent i semblant, al cas que es presenta, és la portada a terme per un equip d'investigadors de tecnologia Agroalimentària de la UPC, amb un aparell semblant, anomenat crio concentrador de pel·lícula descendent que fou dissenyat pel Dr. J.M<sup>a</sup> Nacenta, on ja es van obtenir diferents concentrats de suc. (Raventós, M et al., 2007).

Es pretén millorar aquest procés, fent una màquina més novadora, afegint elements nous de nova invenció i construcció, que permetin ampliar la tecnologia i adaptar-se a les demandes del

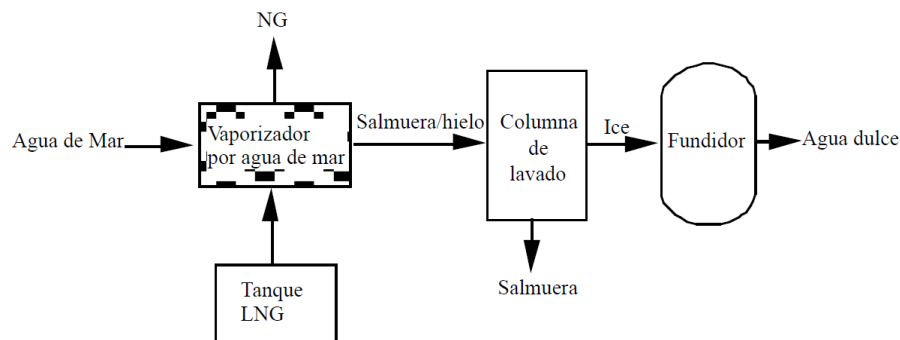
mercat. Es prova amb líquids alimentaris encara que s'enfoca més, a líquids industrials i residuals.

Els concentrats per congelació varien en multitud de formes, amb l'aplicació de diferents tècniques de fred, buscant sempre un objectiu per satisfer una necessitat o demanda, encara que no s'han d'incloure en un mateix grup.

És però important assenyalar, aquells casos que comparteixen idees i procediments en la mateixa línia, dins del refredament, i que poden derivar en moltes aplicacions útils.

Un cas molt interessant és el de l'**estudi de la dessalinització d'aigua de mar** en la terminal de regasificació de GNL a Barcelona. (Lloveras, 2000).

Al veiem amb un esquema:



*Figura 16. Diagrama bàsic de flux d'una planta de dessalinització per congelació, aprofitant la regasificació del LNG (Lloveras et al, 2000)*

Dades de la planta de re gasificació de Barcelona:

Producció punta de la planta:  $1,1 \times 10^6$  m<sup>3</sup> GN/h

Un vaporitzador: - consumeix: 4.000 m<sup>3</sup>/h d'aigua de mar

Consum: 250 m<sup>3</sup> GNL/h,

Producció: 510 m<sup>3</sup> GN/h per cada m<sup>3</sup> de GNL,

Increment de temperatura: de 165°C (de -160°C GNL a 5°C GN)

Calor requerit:  $9 \times 10^6$  cal/m<sup>3</sup>GNL

Suposant una eficiència del 50% en els processos de transformació calòrica, es pot obtenir  $0.7 \text{ m}^3 \text{ gel/m}^3 \text{ GNL}$ , que amb una eficiència del 40% en el procés de separació i rentat del gel dona:  $0.3 \text{ m}^3 \text{ aigua dolça/m}^3 \text{ GNL}$ .

Una planta de re gasificació amb 11 evaporadors, cada evaporador tracta:  $250 \text{ m}^3 \text{ GNL/h}$ ; el volum d'aigua dolça obtinguda seria:  $770 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Font: Lloveras J, García Á, Muñoz J.S., (2000).

#### **Altres autors relacionats amb el tema de la dessalinització d'aigua de mar:**

**García-Carrillo Á.; Lloveras J. (1997)**

Amb una descripció i anàlisi de mètodes de dessalinització d'aigua de mar per congelació

**Jorquera A., García Á. i Lloveras J. (1999)**

Amb l'aprofitament de les frigories procedents de la regasificació del GNL per la dessalinització d'aigua de mar.

**Lechuga J., Rodríguez M., Lloveras J. (2006).**

Amb l'anàlisi dels processos per dessalinització d'aigua de mar i cogeneració d'energia, aplicant l'Intel·ligència Competitiva i Tecnològica.

Amb la regasificació del GNL, es pot obtenir una energia neta molt aprofitable, com per exemple, utilitzar-la en bescanviadors de diferents tipus, on es porti a terme congelacions diverses, entre elles concentrats de líquids.

#### **1.2.6 Autors i procediments en crioconcentració per suspensió**

**Huige, N.J.J. (1972).**

Assajos en nucleació i creixement dels cristalls d'aigua i solucions de glucosa en continu.

Assajos de cristal·lització per suspensió en solucions de glucosa y extractes de cafè.

Saber les condicions del procés sobre la mida i distribució de cristalls de gel, produïts a partir d'aigua i solucions.

**Omran, A.M., King, C. J. (1974).**

Estudis en la cinètica de cristal·lització del gel en solucions de sucre i suc de fruita.

**Braddock, R.J., Marcy, J.E. (1985)**

Assajos en concentració de suc de pinya.

Crioconcentració a escala pilot basat en Gresco. Inspecció de paràmetres de procés i qualitat del suc fresc de pinya.

Concentració: en suc de pinya: fins 42° Brix

**Thijssen, H. A. C., (1986)**

Escala industrial, utilitzant bescanviador de superfície raspada i separació amb columna rentadora. Centrat en aconseguir concentrats de suc de fruites de qualitat.

Concentració: en suc de fruites: 45° Brix

**Braddock, R.J., Marcy, J.E. (1987)**

Crioconcentració a escala pilot basat en Gresco. Determinar els efectes d'algunes variables de procés en la qualitat del suc de taronja.

Concentració en suc de taronja: 45° Brix

**Matsuoka, M. (1991)**

Part dels avenços en la cristal·lització Industrial.

Novetats en la cristal·lització, en el mètode de fosa dels cristalls.

**Hartel, R.W. and Espinel L.A. (1993)**

Cristal·lització en suspensió en bany termostàtica amb agitació. Va fer estudis de l'efecte de la temperatura del refrigerant.

Assajos laboratori, amb llet desnatada al 10%

**Hartel, R.W. and Chung, M. G. (1993)**

Assajos en líquids làctics, nucleació de cristalls de gel en contacte.

**Bayindirli, L., Ozilgen, M., and Ungan, S. (1993)**

Assajos laboratori amb suc de poma. Anàlisi matemàtic, referent a l'evolució de la quantitat de gel i suc, respecte al temps. Distribució de soluts entre les fases gel i suc.

Concentració en suc de poma: entre 20° Brix i 50° Brix.



**Patil, A.G., (1993)**

Assajos de laboratori, amb sucres de canya crus i clarificats. I en solucions de sacarosa.  
Concentració en sucres de canya i solucions de sacarosa: fins 40° Brix.

**Lemmer, S., Klomp, R., Ruemekorf, R., Scholz, R., (2001)**

Preconcentració d'aigües residuals mitjançant el procés de concentració per congelació de Niro.

**Qin, F. G. F., Zhao, J. C., Russell, A. B., Chen, X. D., Chen, J. J., Robertson, L. (2003)**

Simulació i experiment del transport de calor inestable en el moment d'aparició de nucleació i cristallització del gel en la solució refredada. Calor i transferència de matèria.

**Van der Ham, F., Seckler, M.M., Witkamp, G.J., (2004)**

Cristallització amb congelació eutèctica, en un nou aparell de refredament de columna de cristallització de disc.

**Habib, B., Farid, M. (2006)**

Transferència de calor i condicions d'operació, per a la concentració per congelació en un intercanviador sòlid líquid de llit fluiditzat .

**Qin, F., Chen, X.D., Ramachandra, S., Free, K. (2006)**

Transferència de calor i potencia consumida en un intercanviador de calor de superfície raspada en solucions aquoses de congelació.

### 1.2.7 Autors i procediments en crioconcentració en pel·lícula

En la cristallització per capa, els més pioners i divulgadors, que han treballat amb líquids alimentaris són, Flesland (1995) i Chen (1998).

En la cristallització per pel·lícula descendent, treballant amb aigües residuals, Muller i Sekoulov (1992)

La cristallització en pel·lícula o capa, presentada per Flesland, 1995, té més avantatges, a l'hora de formar-se el gel en la placa i perquè aquest es desprèn amb més facilitat.

En línies generals, l'aigua de la dissolució (solut+aigua) transcorre cap la interfície sòlid líquid, transformant-se en gel, en un període de temps, pel fet d'estar en contacte amb la placa refredada.

**Com autors més rellevants i els seus procediments es troben:**

**Flesland, O. (1995).**

Cristal·lització per capes en placa refrigerada. Treball amb solucions de sacarosa i glucosa.

Concentració: 40% w/w.

**Zhang, Z., Hartel, R.W., (1996).**

Congelador continu multicapa mitjançant un sistema d'agitació central. Treball amb llet desnatada.

Concentració: 17% w/w

**Shirai Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S. (1998).**

Condicions per produir una capa de gel d'alta puresa per congelació, pel tractament d'aigües residuals.

**Peters-Erjawetz, S., Ulrich, J., Tiedtke, M., Hartel, R.W. (1999).**

Treballs en fraccionament del greix de la llet per cristal·lització en capa.

**Ping Chen, X., Chen, D., Free, K. W. (2000).**

Estudi de l'efecte de partícules insolubles de solut en placa de gel sobre una superfície llisa d'acer inoxidable subrefredada

**Rane, M. V., Jabade, S. K. (2005).**

Concentració del suc de canya de sucre en un procés de congelació. Crio concentració en capa sobre una superfície freda d'acer inoxidable

Concentració: 40 °Brix (sacarosa)

**Cliche, A., Lacroix, M., (2006).**

Optimització del gel fent caiguda de pel·lícula laminar . Gestió i Conversió d'energia.

**Raventós, M et al., (2006)**

**Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J. M., Ibarz, A. (2007)**

Concentració de solucions aquoses de sucres en un crio concentrador de plaques.

Crio concentració en capa, sobre plaques d'acer inoxidable, a pressió atmosfèrica.

Concentració: fins 31°Brix (amb glucosa,fructosa i sacarosa)

Hi han autors que fan un altre classificació amb diferents variacions de la crioconcentració en pel·lícula; com crioconcentració vertical progressiva i crioconcentració tubular progressiva.

**Altres investigacions en crioconcentració de líquids amb altres tècniques:**

**Quian, (2001).**

Crio concentració per ultrasons. Treballa amb un bescanviador de calor amb subrefredaments, un generador de radiació ultrasònica, una unitat de cristal·lització i un sistema de separació del gel.

**Van der Ham, (1998, 2004) .**

Crioconcentració eutèctica. Desenvolupat en l'Universitat de Delft (Nederland).

Treballa per sota de la temperatura eutèctica, amb formació simultània de cristalls de gel i de solut. La separació es fa per diferència de densitats.

**Habib, (2006).**

Crioconcentració de líquids en un llit fluïditzat. Es un congelador de contacte indirecte, format per un bescanviador tubular de doble camisa.



## 2 Preguntes d'investigació

### 2.1 Preguntes d'aquesta tècnica de crioconcentració

Les preguntes que apareixen en quan la tècnica de crioconcentració, són entre d'altres:

Amb aquesta tècnica:

- Qualsevol líquid es pot concentrar?.
  - Els alimentaris?.
  - Els líquids industrials, especialment?
- La mateixa màquina serveix per tots els tipus de líquids?.
- Fins quin grau de concentració?
- Com combatre l'escuma que es va formant en alguns líquids?.
- Com eliminar els gasos atrapats?.
- Quina influència tenen els gasos atrapats dins del gel obtingut en la separació?
- Quines avantatges té aquest mètode enfront d'altres ?.
- Com augmentar l'eficàcia amb la concentració per obtenir producció de gel net?

I més preguntes que van sorgint arrel de la investigació i que al llarg d'aquest treball s'exposen.



### 3 Hipòtesis

La finalitat del treball, és com obtenir una bona separació (solut dissolvent) de fluids aquosos, en forma de concentrat per una banda i el dissolvent (aigua) per l'altre, amb un bon crioconcentrador.

Plantegem les hipòtesis següents:

**H1.** En la màquina crioconcentradora, l' uniformitat de pel·lícula de líquid, que es distribueix per les plaques fredes, incideix molt en l'eficàcia del seu funcionament.

**H2.** Al treballar amb baixa temperatura, es mantenen les propietats dels líquids en els components de la separació. S'obra una via d'aplicació pel sector farmacològic i biomèdic.

**H3.** Els procediments criogènics per separar i concentrar residus industrials, poden ser més eficaços energèticament.





## 4 Objectius

### 4.1 Objectius de la recerca

Amb aquesta recerca de investigació, es pretén:

1. Definir tot un conjunt d'operacions, necessari per poder realitzar la crioconcentració, mitjançant les tècniques de fred conegudes i que combinades amb les operacions hidràuliques, permetin construir un primer prototip, de crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent.
2. Ajustar experimentalment, tots els paràmetres que afectin a la crioconcentració, com la temperatura, la velocitat, el temps de caiguda del líquid, etc, en el crioconcentrador, durant el transcurs del fluid pel bescanviador, fins la formació de la làmina de gel.
3. En veure els punts dèbils i de no funcionament correcte del primer prototip crioconcentrador, construir un segon prototip de crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, amb elements nous, aprofitant les parts bones, del primer prototip.
4. Observació i estudi dels fenòmens de transferència de calor que tenen lloc durant la crioconcentració, en els diferents tipus de líquids, observant les interfase, oclusions de gasos, traces de solut en el gel, etc, per poder valorar i treure conclusions.
5. En vistes dels resultats, veure la viabilitat i eficàcia d'aquest procés

## 4.2 Operacions de treball que es plantegen

### **Líquids alimentaris:**

Començar per concentrar líquids alimentaris, com: vi, cafè, taronja, sèrum de llet i tractar-los en el crioconcentrador, per obtenir els seus concentrats de vi, cafè, taronja i sèrum de llet, per un costat, i el gel de cada fluid en qüestió, per l'altre. (Rodríguez V., 2011)

L'operació consistirà en introduir el fluid alimentari, en el crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, veient si s'obté el gruix de gel previst, i si és transparent o arrossega soluts.

### **Líquids industrials:**

Es concentrarà en el crioconcentrador, mostres de líquids industrials i residuals, primer amb un pretractament de decantació, i segons el cas, de reducció àcid bàsic, com prevenció a corrosions a l'entrada de la màquina (Rodríguez V., 2012).

L'operació consistirà de manera que el fluid els sotmetrem a la mateixa operació de recirculació a través de les plaques evaporador es del crioconcentrador, com s'ha fet amb els líquids alimentaris.

Veure i avaluar, si fen només el pretractament de decantació (en aquells casos que portin sòlids), sense el tractament de correcció àcid - bàsic, els líquids residuals es concentren igual.

Es planteja combatre l'escuma que es va formant, en alguns casos, dissolen un antiespumant, per veure que passa.

## 5 Abast

### 5.1 Abast d'aquesta tecnologia

Aquesta tecnologia pretén omplir el buit que queda en el sector de l'elaboració de concentrats, en diferents camps, respecte a obtenir per una banda, concentrats de més qualitat (begudes alimentàries) i per l'altre, estendre's a obtenir concentrats en multitud de líquids industrials, de neteges, o fins ara de rebuig, per obtenir subproductes.

Interessant e innovador en el sector alimentari per l'obtenció de suc concentrats, amb més qualitat i propietats que amb els altres mètodes d'evaporació.

Als productes de més qualitat, se'ls hi dona un valor afegit que compensa l'elaboració per aquest mètode.

Com via de solució per concentrar solucions aquoses sensibles al calor. També es recomana en el sector farmacèutic, per obtenir xarops, per exemple, o concentrats alterables a la calor.

La simplicitat de les màquines i el seu estalvi en fer l'instal·lació, la fa apta per multitud de sectors que vulguin fer concentrats.

Al llarg de la recerca es planteja oferir una crioconcentració com alternativa a l'evaporació, i amb altres mètodes, oferint-lo com un procediment competitiu i que a més aporta beneficis, com que no degrada els líquids, per les condicions físic químiques de que consta; i per aconseguir això es necessita construir un crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, que reuneixi aquests requisits.

### 5.2 A quin mercat s'adreça?

El mercat és divers i es dirigeix principalment per aquell que persegueix obtenir un producte concentrat de més qualitat, o bé que la temperatura li pot afectar, tenint així, no només una alternativa a la destil·lació clàssica, sinó que li dona un valor afegit.

També està dirigit al mercat industrial, per els líquids residuals que es vol concentrar, aprofitant el concentrat, com subproducte, o per reciclar l'aigua.

Exemples del mercat alimentari i mercat industrial:

- El mercat de begudes alimentàries:
  - Concentrats de suc de fruites autòctones (taronja, llimona, pinya, etc).

- Concentrats de suc de fruites tropicals (totes aquelles viables de fer suc).
  - Concentrat de làctics
  - Concentració per després liofilitzar, abaratint costos.
- El mercat del sector farmacèutic :
- Obtenció de xarops, on l'alternativa de la crioconcentració evita l'alteració del seus components.
  - Herbes que després del procés de maceració i d'extracció s'han de concentrar amb la seguretat que han de mantenir l'essència i les propietats.
  - Concentrats diversos (extractes, separacions, etc) .
  - Concentració per després liofilitzar, abaratint costos .
- El mercat del cafè (amb tota la varietat i mescles)
- El mercat del te i infusions:
- Herbes que després del procés de maceració i d'extracció de principis actius, s'han de concentrar amb la seguretat que han de mantenir l'essència i propietats.
- El mercat del vi:
- Concentrats de vins per cuina i diversos
  - Concentrats de vinagres per cuina i diversos
- El mercat de la cosmètica
- Viticosmetic (vini-cosmeteic).
- El mercat industrial, en el tractament d'aigües residuals i líquids industrials de rebuig.
- Aigües de rentats diversos, de tractaments, de neteges, etc
  - Líquids industrials, per obtenir subproductes; per concentrar el rebuig i tractar-lo posteriorment; per poder transportar-lo i emmagatzemar-lo millor, etc.

## 6 Metodologia que s'usarà

### 6.1 Metodologia de concentració en un crioconcentrador

#### Crioconcentració i crioconcentrador.

Quan es parla del crioconcentrador es refereix al crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, *objecte d'estudi i a on es desenvolupen els assajos dels diferents líquids*. I quan es refereix a crioconcentració s'entén que és la que es fa en el model del crioconcentrador que es presenta.

A la natura hi han moltes dissolucions amb continguts de soluts diferents amb l'aigua com dissolvent; moltes d'elles s'utilitzen a la indústria però no sempre tal qual apareixen sinó prèviament tractades (en operacions de destil·lació) segons l'ús determinat que es vulgui donar. Els procediments habituals de separació més utilitzats es basen normalment en la destil·lació més clàssica (diferència de temperatures d'ebullició entre els components de la mescla). En canvi en el crioconcentrador la separació de l'aigua es fa en forma de gel.

S'exposa, la metodologia i fenomenologia del crioconcentrador en el procés de formació de gel i com s'aconsegueix la concentració de la solució.

La recerca prevista està basada en una concentració per congelació, senzilla i innovadora, que anomenem crioconcentració i que es recolza principalment en els assajos de l'experimentació

### 6.2 Esquema del procés de crioconcentració

El procediment físic de crioconcentració, consisteix en línees generals, en anant separant l'aigua en forma de gel per una part i el concentrat que es va forma'n del propi efluent per l'altre. Es pot fer amb una sola etapa o en varies, segons el grau de concentració que volem, així podem anant reduint al mínim la part concentrada residual.

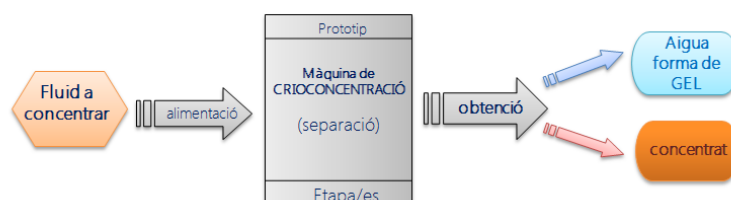


Figura 17. Esquema de crioconcentrador. Font: Elaboració pròpia

Cada cas concret de fluid i segons el destí, requerirà un grau de puresa i de separació gel - concentrat. Altre objectiu que es planteja és veure fins quin punt és adient, a on està l'equilibri de determinació que digui que s'ha de parar, bé per raons limitades del propi sistema o bé per decidir que el grau de concentració ja reuneix el que es volia, com òptim i eficient en la separació d'aigua - concentrat.

Per avaluar els paràmetres dels líquids, així com els seus extractes obtinguts, s'utilitzen aparells de mesura per controlar: T<sup>a</sup>, pH, TDS (sòlids totals dissolts), conductivitat (en µS o mS), i viscositat entre altres; es fan balanços de massa (percentatge en massa) atenent a poder demostrar al client, les prestacions de la màquina i el seu rendiment. (El model d'aparell utilitzat és el multímetre MM40 de CRISON)

### 6.3 Grau de concentració

El grau de concentració que es pot aconseguir amb el crioconcentrador, vindrà en funció de la qualitat del gel que es pugui extreure en cada procés de crioconcentració. Regit per la relació: kg de gel obtinguts / kg de fluid de alimentació.

Atenen a les concentracions de solut en gel i en fluid, es pot escriure:

$$W_i = C_f - C_a / C_f - C_g \quad (\text{Desphande, 1982})$$

Essent:

$C_f$  = Concentració de solut en el producte final

$C_a$  = Concentració de solut en l'alimentació

$C_g$  = Concentració de solut en gel

### 6.4 Viscositat dels líquids

La viscositat té la seva importància a l'hora de fer moure el fluid. Al baixar la temperatura la viscositat augmenta i així mateix en quan és més concentrat.

Per tant, a mesura que augmenta la concentració dels líquids en el procés de crioconcentració, també va augmentar la seva viscositat.

Això provoca que contra més viscosos és torna el fluid, més costa de separar els cristalls de gel, tal com descriuen els autors, Desphande. 1982, o Ramteke, 1993.

## 6.5 Procediment de la crioconcentració

La crioconcentració que es presenta, és totalment experimental i es du a terme a pressió atmosfèrica i temperatura entre  $-1^{\circ}\text{C}$  i  $-5^{\circ}\text{C}$ , excepte per alguns líquids amb molta càrrega de soluts a on s'ha superat aquest valor durant les fases de separació.

La crioconcentració mitjançant tècniques de fred, és una tecnologia en constant procés emergent que evoluciona dia a dia i que es pot utilitzar indistintament tant en la indústria alimentària com en altres àrees on es requereixi una separació dels components inclosos.

En la indústria alimentària de begudes, és molt útil per poder concentrar diferents varietats de sucus així com concentrats de cafè, de te, infusions diverses, etc.

També pot ser adient per obtenir concentrats de vi i cervesa així com els seus derivats. El procés permet l'eliminació de l'aigua de la solució mitjançant el refredament d'aquesta fins la separació de cristalls de gel d'alta puresa, permetin obtenir un concentrat a voluntat segons el cas requerit.

Les avantatges més destacades són que els concentrats obtinguts per aquesta tècnica conserven les seves propietats nutritives i sensorials d'origen, presentant una qualitat superior a la dels productes concentrats de forma convencional per evaporació.

El treballar amb aquest procés “a baixa temperatura”, permet preveure i evitar els canvis químics i bioquímics indesitjables minimitzant al màxim les pèrdues de les propietats organolèptiques, i aconseguir frenar la degradació natural. Això representa una sèrie de avantatges quan interessa un producte concentrat que conservi més propietats avaluables, com aromes i volàtils, o bé que pugui ser alterable al calor.

La crioconcentració també és adequada per els líquids procedents d'aigües de neteges, per exemple, tant del sector alimentari com industrial, amb alts continguts d'aigua i solucions diverses que es poden recuperar, on altres mètodes (de separació, evaporació, al buit, etc) no aconsegueixen el resultat desitjat, sent a sobre més costosos. (Rodríguez V., 2012)

Els elements mecànics que formen el conjunt de la màquina, bàsicament juguen un paper força important. S'han de saber muntar i calibrar bé, doncs la velocitat que porta el líquid, així com la seva temperatura, seran clau en l'obtenció d'un bon concentrat. Per tant es posarà atenció en tot el sistema hidràulic per ser rellevant en la formació dels cristalls de gel.

S'ha d'establir una sèrie de normes de treball a seguir per cada cas de fluid en concret.

Per exemple, si es tracta líquids alimentaris, s'ha d'admetre i posar en marxa unes condicions fitosanitàries perquè no es contaminin i alteri el producte.

❖ Així doncs en els fluid alimentaris:

- Tota la instal·lació estarà feta segons el “grau alimentari” corresponen. En aquest cas, es va construir la màquina i les bombes en acer inoxidable i en material plàstic la instal·lació de canonades i altres elements.
- S'ha de posar cura a la manipulació i al tractament del fluid alimentari (recollida, transvasaments, eines culinàries plàstiques o inoxidables, mans netes, etc)
- La recollida del concentrat s'emmagatzema i conserva en fred (nevera) per anàlisis posteriors, així s'eviten al llarg del temps, degradacions i contaminacions no desitjables, oxidacions, pèrdues de volàtils, etc .
- Els antiespumants utilitzats han de ser antiespumants per aliments.

❖ En els líquids industrials (per exemple, aigües residuals, o de rentats, o procedents d'elaboracions diverses:

- Pretractament del fluid, en la majoria dels casos, consistent en:
  - Decantació, si cal, per separar el precipitat sòlid de la part fluida.
  - Filtratge dels sòlids en suspensió, perquè no entrin a la màquina.



- Equilibri àcid bàsic del fluid, per neutralitzar el poder corrosiu que tindria lloc al llarg del recorregut per la instal·lació.
- Tractament (a continuació) del fluid en el crioconcentrador.

També s'han fet crioconcentracions, sense cap operació prèvia, tractant directament el fluid i veient el seu rendiment. (Veure cas del aigua residual d'empresa cosmètica punt: 17.3)

## 6.6 Procés de Concentració per Congelació

Tot comença des del punt de vista de la formació dels cristalls de gel, traient la calor de la dissolució. La congelació no només implica un canvi de calor sensible del fluid, sinó que també es necessari retirar el calor latent associat al canvi de fase corresponent a la transformació de una part de l'aigua líquida en gel.

Si la velocitat de refredament es fa lentament, la solidificació de l'aigua té lloc a pocs nuclis que donaran origen a cristalls de gel grans; m'entres que si la velocitat és suficient ràpida la velocitat de nucleació augmenta perquè la massa es sobre refreda i congela simultàniament en moltes parts, en aquest cas la solidificació es produeix entorn a molts microcristalls de gel.

Resumin:

La congelació consta de dues fases: en primer lloc la nucleació i en segon lloc la cristal·lització.

La mida dels cristalls depèn de la velocitat de congelació:

- congelació més lenta → cristalls més grans
- congelació més ràpida → cristalls més petits

A més concentració cristalls més petits

Respecte a la màquina de crioconcentració, hi han dos aspectes primordials per el seu bon funcionament i perquè el fenomen físic de separació es compleixi.

Un és el conjunt de fred a utilitzar, amb un bon *intercanviador de calor* (evaporador) en forma de plaques verticals per on regalarà el fluid a concentrar. Seran aquestes plaques les que

determinen el comportament i formació del gel, adherint-se de forma tal i forma'n una pel·lícula d'un determinat gruix. I l'altre un bon *funcionament hidràulic* amb variador de velocitat.

L'obtenció de concentrats amb el crioconcentrador, ens enfoca cap una tecnologia més innovadora, en continu desenvolupament, per millorar i fer els processos de concentració més valorats i més eficients..

Els problemes generals que es presenten són semblants als que ja han aparegut amb altres tecnologies. El planteig de concentrar amb tècniques de fred per aquest mètode alternatiu al de l'evaporació, posa en ment fer un canvi de tècnica i un planteig de disponibilitat.

Respecte al que s'ha fet, amb resultats favorables, es pot dir que la tècnica de crioconcentració funciona bé per concentrar un munt de líquids, siguin alimentaris o no, amb continguts d'aigua que es desitja separar.

La diversitat en continguts solubles dels líquids, planteja el fet de fer màquines a mida. I això té la seva lògica si es pensa en el comportament i propietats de cada fluid.

La màquina prototip de crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent que es munta, treballa normalment, a pressió atmosfèrica i a  $-5^{\circ}\text{C}$ , per líquids aquosos; però si el solvent fos un altre substància, per exemple, un que congelés a  $-10^{\circ}\text{C}$ , seria una altra màquina crioconcentrador, que treballaria amb una evaporació a tal efecte.

Els líquids més semblants es podran "elaborar" concentrant-los en la mateixa màquina, amb petits ajustaments, m'entres que els molt diferents perquè contenen dissolucions i soluts variats es tindran que concentrar amb màquines de fred que puguin evaporar i condensar amb la temperatura correcte.

Es té una incògnita quan apareixen diferents punts de congelació del propi fluid a tractar, que varia en funció del contingut de soluts, desconeixent el seu punt eutèctic.

S'ha de recordar que estem separant el dissolvent "aigua" en forma de gel del solut/s de la dissolució. Per tant, coneixen *l'evolució en la congelació del destil·lat*, sabent però que en el procés de recirculació, l'aigua contindrà sals dissoltes que baixaran el seu punt de congelació.

Veiem gràficament el comportament de la solubilitat d'un solut en aigua a pressió atmosfèrica.

Diagrama de temperatura - composició de les dissolucions d'un solut en aigua (sempre que no es formin hidrats estables) amb eutèctic.

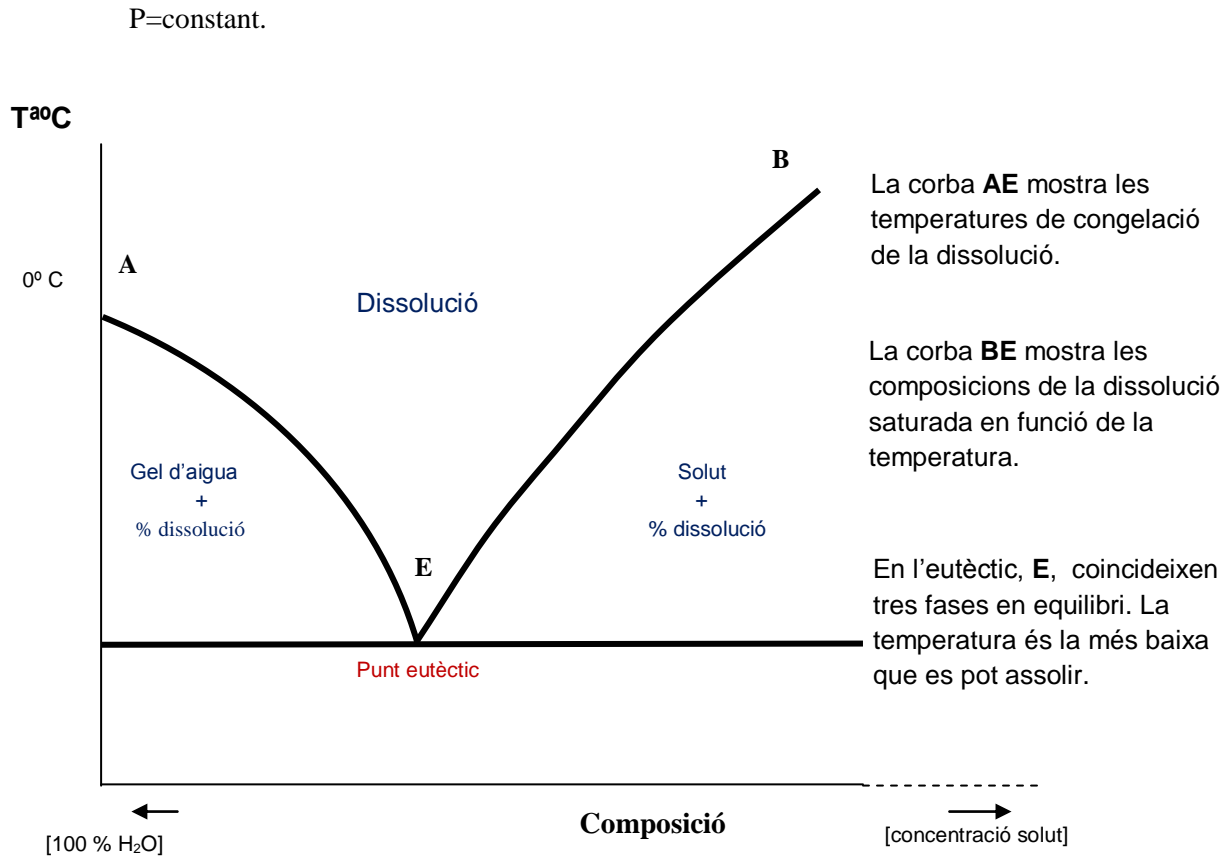


Figura 18. Diagrama temperatura - composició, punt eutèctic. Font: Elaboració pròpia, basat en Hartel, 1992

E: Punt del diagrama de canvi de fases determinat per la proporció de la mescla eutèctica. En absisses la composició en % i en ordenades la temperatura de solidificació.

Aquests sistemes *no es poden estudiar en tot l'interval de concentracions* a la pressió atmosfèrica.

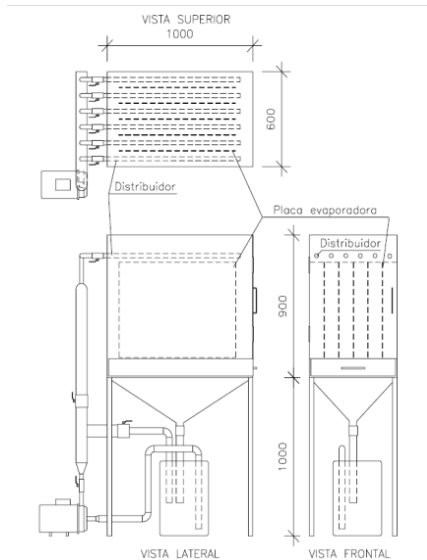
El punt de congelació dels líquids alimentaris, és una informació força interessant en el procés de crioconcentració. És de destacar, entre els diferents autors que van exposar models: els de Riedel.1951; Heldman.1974; Schwartzberg.1976; Chang.1981, Lerici. 1983, Miles. 1983; Chen.1985, 1986, 1987,1988; Miki.1996; Pham.1996; Miles. 1997; Boonsupthip. 2007.



## 7 Descripció del primer prototip de crioconcentrador

### 7.1 Antecedents d'un equip semblant

L'equip de concentració per fred, denominat de crioconcentració de líquids per plaques de pel·lícula descendent, dissenyat pel Dr. Nacenta, ja es va presentar com un primer model per realitzar assajos de concentrats de líquids alimentaris, com sucres i dissolucions ensucrades.



Màquina formada per un sistema frigorífic que segueix un cicle de compressió convencional, amb un compressor hermètic de 1,38 kW<sub>e</sub> (2,87 kW<sub>f</sub> a -5°C) i que condensa per aire. Disposa de cinc plaques dobles evaporadores, de 800x600 mm, en acer inoxidable AISI 316L, pel que circula el refrigerant (R-404 A) amb circulació de zig-zag.

Distribuidors hidràulica mitjançant sis tubs de PVC (32x2,4)mm impulsats per una bomba centrífuga de 0,75 KW.

*Figura:19. Crioconcentrador de líquids per plaques de pel·lícula descendent (Raventós et al,2007)*

### 7.2 Primer prototip.

Aconseguir des d'un principi, una bona màquina que faci bons concentrats i doni bon rendiment, és molt difícil. Sempre ha d'haver un seguit de proves, per adequar i calibrar un bon model prototip. Els assajos permeten fer les darreres correccions fins aconseguir el bon funcionament.

#### 7.2.1 Primer prototip. Característiques

Les primeres proves es fan amb un prototip semi - industrial per tractar entre 35 i 40 l de fluid. És semblant al crioconcentrador, abans esmentat, en quan a les dimensions i nombre de plaques evaporadores. Està dissenyat pel Dr. Nacenta, construït pel Sr. Walaa, tècnic expert en fred industrial, i el autor de tesis.

- Cambra: 600 mm x 1000 mm x 900 mm.
- Cinc plaques evaporadores dobles, que representen 10 cares evaporatives de: 600 mm x 800 mm; en acer inoxidable AISI 316L, pel que circula el refrigerant R-22.

Amb les diferències (respecte al antecedent esmentat)

- Compressor hermètic de  $2,59\text{kW}_e$  que pot donar:  $7,5\text{ kW}_f$  a  $-5^\circ\text{C}$ . (COP = 2,89)
- Condensador refrigerat per aire.
- Distribuïdors mitjançant sis tubs de PVC de 32 mm x 2,4 mm impulsats per una bomba centrífuga de 0,79 kW  
Marca - model: ESPA –PRISMA 15 4M  
Pot = 0,79 kW; 230V, 50 Hz;  $Q_{\max} = 65\text{ [l/min]}$

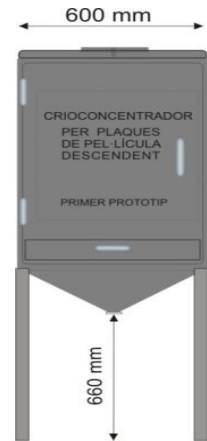


Figura 20. Esquema Crioconcentrador I. Elaboració pròpia

Respecte al rendiment obtingut amb aquesta màquina prototip crioconcentrador, es pot dir que en la alliberació de 1000 kg/h de gel es consumeix 23,22 kWh elèctrics (Nacenta).

### Distribució del fluid, directament pels forats dels tubs

Distribució del fluid impulsat per la bomba, sortint directament pels forats dels tubs de PVC fins caure per les plaques.

- Observant el funcionament d'aquesta distribució, es detecta un problema:

Les plaques no es mullen per igual, el que provoca una mala evaporació en l'evaporador amb la conseqüència de no fer una bona separació, el gel conté la major part del solut a més la quantitat varia entre placa i placa, pel que ja es veu que si no s'aconsegueix fer una bona caiguda de líquid, no pot funcionar bé.

En aquestes condicions, la vàlvula d'expansió d'entrada al bescanviador, no pot fer un bon repartiment del refrigerant per cada placa.

El refrigerant que circula per dins de les plaques evaporadores varia, deixant més quantitat en unes que en altres i com conseqüència, en aquelles plaques que regalimen menys quantitat de líquid es congelen abans que les que regalimen més.

- La solució està en saber fer una bona distribució de líquid. Però com?

### 7.2.2 Primera millora

Distribució del fluid, per extensió dels tubs:



En un primer intent es redueix la distància dels tubs distribuïdors de fluid fins les plaques, mitjançant un petits tubets addicionals que s'enganxen directament als forats dels tubs distribuïdors per veure si s'aconsegueix una bona caiguda de pel·lícula. (Es pot observar a la figura 21)



*Figura 21. Crioconcentrador. Font: Nacenta i Autor tesis*



La fluència per les plaques no és l'esperada, s'aconsegueix distribuir el fluid per totes les plaques però no per tota l'àrea d'aquestes.

Es formen regates irregulars per les superfícies evaporador es, i el fluid no es congela bé.



En la figura 22, s'observa com no s'aconsegueix una bona separació; el gel conté la major part del solut.

*Figura 22. Prova amb vi, primer prototip. Font: Nacenta i Autor tesis*

- Veient que la distribució tampoc resulta, es decideix seguir treballant i buscar una nova solució. Es canvia el refrigerant R-22, que porta pel 134a.



## 7.3 Màquina prototip I. Assajos

Dades en el software Solkane:

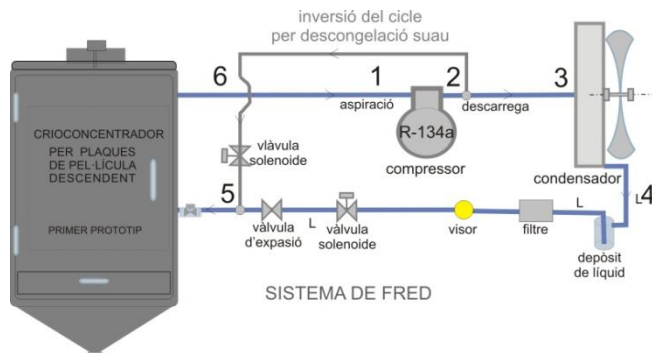
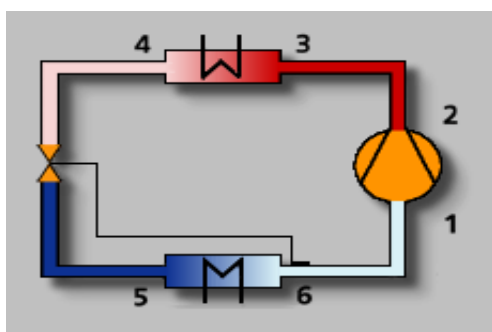


Figura 23. Prototip I. Font: autor tesis



Circulació (F2)		Paràmetre de emissió (F3)		Indíces funcionals (F4)		Dimer
Punto	p bar	t °C	v dm³/kg	h kJ/kg	s kJ/kgK	x
1	2,33	5,00	90,88	404,44	1,7654	--
2s	10,32	56,69	21,80	437,22	1,7654	
2	10,32	61,28	22,36	442,11	1,7802	
3	10,17	51,28	21,51	431,69	1,7495	
3'	10,17	40,00	19,98	419,33	1,7107	
3*4'm	10,17	40,00	10,42	337,88	1,4502	
4'	10,17	40,00	0,87	256,43	1,1897	
4	10,17	38,00	0,87	253,48	1,1804	
5	2,43	-5,00	25,17	253,48	1,1999	0,298
5*6'm	2,43	-5,00	53,96	324,52	1,4648	
6"	2,43	-5,00	82,76	395,56	1,7297	
6	2,43	0,00	84,83	399,87	1,7456	

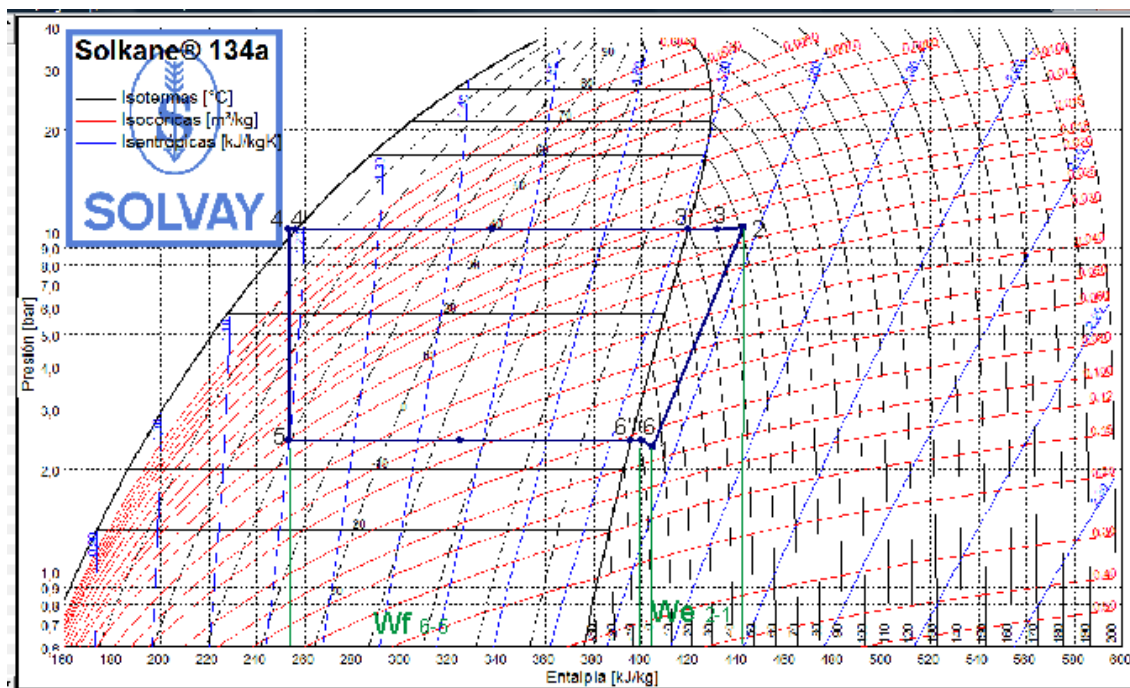


Figura 24. Prototip I. Sistema de fred amb el refrigerant 134 a. Elaboració pròpia



## 8 Descripció del segon prototip de crioconcentrador

### 8.1 Segon prototip

El segon prototip experimental de crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, incorpora les millores i els nous elements més rellevants del primer prototip. S'aprofita la cambra amb les cinc plaques i una bomba d'impulsió.

#### 8.1.1 Segon prototip. Característiques

- L'unitat de fred (amb les seves plaques evaporadores, condensador, compressor, dipòsit, vàlvules d'expansió, visor, manòmetres d'alta i baixa, termòmetre, etc) (ASHRAE, 2001) (ASHRAE, 2010).
- Un sistema hidràulic (format per dues bombes, conjunt distribució, difusors, canonades d'anada tornada, dipòsits, etc)
- Elements addicionals (tot el conjunt elèctric de comandament, circuits, ventilador supletori, etc).



Figura 25. Prototip II. Font: autor tesis

#### 8.1.2 La unitat de fred

La màquina prototip del crioconcentrador que es munta, per fer les proves, pot donar fins 8 kW de fred ( $COP = 3$ ), treballa a pressió atmosfèrica i a  $-5^{\circ}C$ , amb un sistema de fred (cicle de compressió convencional) que es pot invertir, compostat per un compressor hermètic, un intercanviador de calor de cinc plaques verticals (las del primer prototip) , un condensador per aire, dos turbo ventiladors de recolzament a la condensació, a més de les vàlvules, visor, etc, de tot sistema frigorífic.

Nota: Si el solvent fos un altre substància, per exemple, un que congelés a  $-10^{\circ}C$ , seria una altre màquina crioconcentrador que treballaria amb una evaporació a tal efecte.

Els elements bàsics de cada unitat de fred:

#### L'evaporador

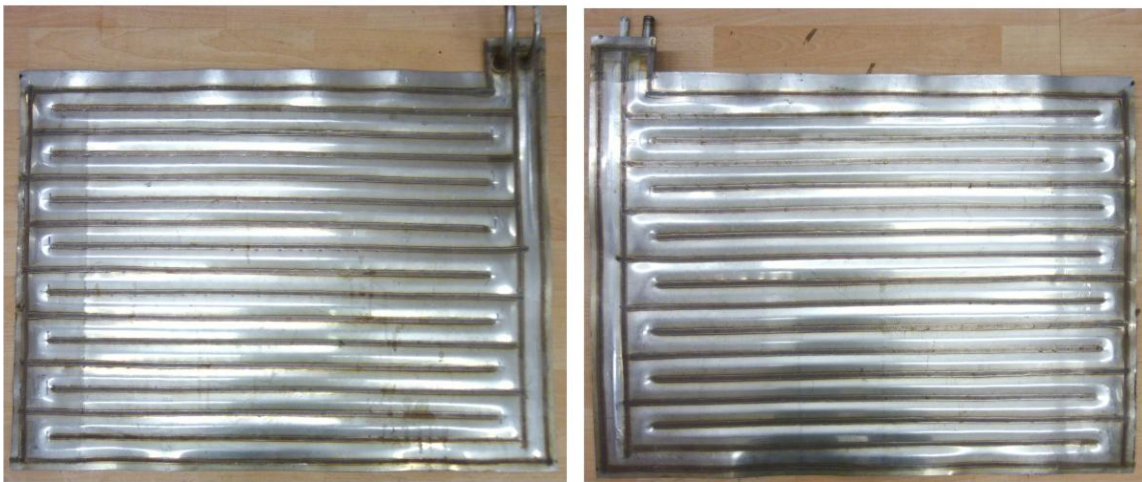
És un dels elements clau on es produeix la separació de l'aigua en forma de gel de la solució. Aquest primer disseny té forma de placa plana, com es pot veure a la figura 26. Ja es van utilitzar en el primer prototip.

Les cinc plaques són dobles, el que representa que tenim deu cares per evaporar.

Per construir-lo es fa el següent: s'agafen dues planxes iguals d'un mm, d'acer inoxidable, AISI 316L i es fan les soldadures, primer tancant els extrems i després seguint el camí de zig-zag dissenyat, amb la finalitat de tenir un repartiment de circuit per igual a tota la superfície i per igual per ambdues bandes. Després s'inflen a pressió elevada, aconseguint que el camí format per les parts no soldades s'infla i deixi un espai ondulat per on ha de circular el refrigerant.

Dissenyat a tal efecte, amb aquest tipus d'evaporador, en forma de placa plana, es pretén obtenir la mateixa temperatura en tota la superfície. La formació de la pel·lícula de líquid podrà congelar-se per igual.

Les plaques es munten de forma vertical amb separacions d'acord amb el nou disseny, mantenint la mateixa distància entre elles.



*Figura 26. Evaporador per les dues bandes. Font: J.Mª Nacenta*

Com refrigerant substituït del R-22, per estar fora de normes, s'utilitza el R134a

### **El condensador.**

- **Condensador per aire en la unitat de fred.**

En aquest cas, s'utilitza un condensador refrigerat per aire, que amb el seu ventilador va provocant el corrent d'aire necessari perquè es vagi esvaïnt la calor de la condensació. Depèn del recorregut del serpentí, on circula el refrigerant calent i de la eficàcia que s'aconsegueixi en dissipar la calor, que tindrem una o un altra temperatura de condensació.



*Figura 27 Condensador per aire. Elaboració pròpia*

## El compressor

També es peça clau, no només es important la seva capacitat frigorífica, sinó que ho ha de fer amb un bon rendiment.



Figura 28. Compressor. Elaboració pròpia

Compressor que dona  $8 \text{ kW}_f$  frigorífics (segons demanda) evaporant a  $-5^\circ\text{C}$  ( $\text{COP} = 3$ )

### 8.1.3 Sistema hidràulic

La part hidràulica està formada pels nous distribuïdors i col·lectors d'alimentació i per dues bombes. (Bosser,1985) (Byron, Warren y Edwin, 1964). (Rubio San Juan I., 1947)

En primer lloc s'ha de partir d'unes premisses molt importants aconseguides vers l'experiència. Així doncs:

Es clau que el fluid es reparteixi el més uniformement possible per totes les plaques per aconseguir en primer lloc, el ple rendiment frigorífic que ens doni la màquina i en segon lloc per obtenir el gel desitjat amb el gruix més uniforme, evita'n així l'acumulació d'interfases dins dels cristalls que es van formant. També aquest fenomen és essencial pel rendiment energètic general.

#### Bombeig. Millora.

Per tal de minimitzar les pèrdues en les canonades i reduir el camí, es munten les dues bombes a la menor alçada.

Es treu els dipòsits exteriors de recollida deixant que la part inferior de la pròpia cambra vagi recollint el líquid re circulat. D'aquesta manera es manté fred, es redueixen les pèrdues, i s'estalvien frigories, a més es redueix considerablement l'efecte batedora i es minimitza la formació d'escuma.

Format per dues bombes, distintes, B1,B2; centrífugues multicel·lulars horitzontals, auto aspirants fins 2m.



Figura 29. Part baixa de la cambra (Autor tesis)

La disposició i alçada de les bombes s'ha anat modificant, segons els casos, fins trobar un bombeig d'acord amb el conjunt hidràulic, com es mostra a la figura 30.

El fet de posar dues bombes ens permet utilitzar una o les dues, segons el cas .

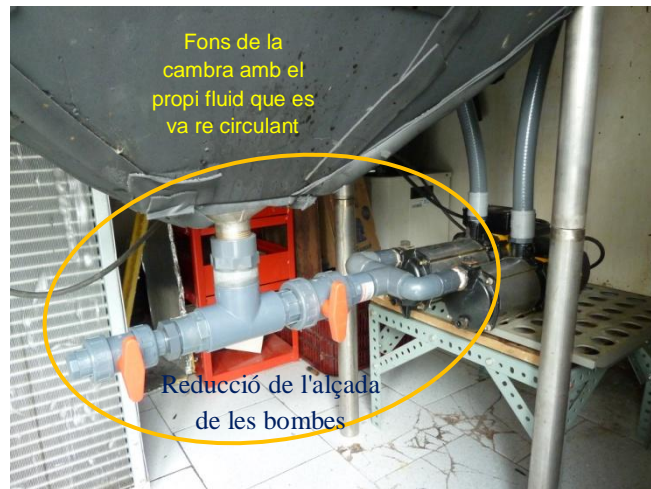


Figura 30. Bombes d'impulsió, B1 i B2 (Autor tesis)

Característiques B1, B2:

Marca - model: ESPA –PRISMA 15 4M

$P[\text{kW}] = 0,79$

230V, 50 Hz

$Q_{\text{max}}[\text{l/min}] = 65$

Marca - model: ESPA –PRISMA 25 6M

$P[\text{kW}] = 2,3$

230V, 50 Hz

$Q_{\text{max}}[\text{l/min}] = 110$



Figura 31. Elements bomba. Elaboració pròpia

(SOLER M. M. A. 1992) (Viejo Zubicaray M. 2000)

#### 8.1.4 Col·lectors de distribució hidràulica

Per poder tenir un corrent de fluid uniforme, a la sortida de cada broll, amb el mateix cabal, s'ha de dissenyar un col·lector força especial, amb peces internes.



Figura 32. Col·lectors de distribució hidràulica i peça interior en col·lectors; disseny i construcció d'autor tesis

#### 8.1.5 Elements de distribució del fluid per les plaques

Una vegada s'aconsegueix el mateix cabal de sortida per cada broll, s'ha de distribuir-lo per les plaques, de forma homogènia, sense turbulències que afectin a la làmina de líquid. La velocitat d'entrada ha de ser, en certa forma, controlable, hi ha de permetre mantenir un flux constant. Per fer això es necessita uns distribuïdors.

Per obtenir una òptima distribució s'ha de considerar un comportament adequat i uniforme del flux en el distribuïdor. La pressió canvia degut a l'energia cinètica de impulsió, caiguda de pressió a través dels orificis de sortida.

La pressió dins del tub augmenta amb la distància d'entrada. El flux serà esbiaixat cap l'extrem tancat. Quan la caiguda de pressió friccional domina la recuperació de pressió inercial, la distribució està esbiaixada cap l'extrem d'avanç del distribuïdor. (Perry&Green 6.32 1999).

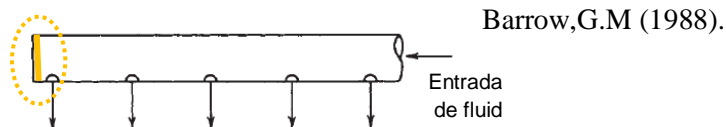


Figura 33. Distribuïdors de tub perforat. Elaboració pròpia

Es prova amb models i materials diferents, veien quin es el més eficaç.

S'arriba a dissenyar unes peces (d'invenió, autor tesis) que s'anomenen teules (per la seva forma) per ser el disseny més senzill i eficaç, cara a la distribució del fluid, en diferents velocitats.



MILLORES EN UN CRIOCONCENTRADOR PER PLAQUES DE PEL·LÍCULA DESCENDENT.  
DISSENY DE NOUS PROTOTIPS PER LÍQUIDS INDUSTRIALS I RESIDUALS

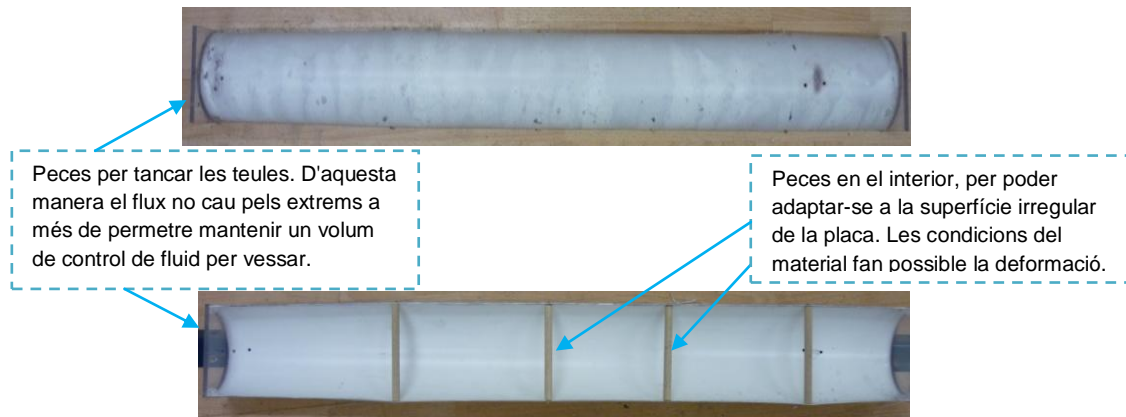


Figura 34. Teules; disseny i construcció d'autor tesis.

Les teules van tancades en els seus extrems, d'aquesta manera poden rebre el fluid provinent dels tubs distribuïdors, permeten abocar-lo més uniformement amb el mateix gruix de làmina (que sol ser de 2 mm) perquè regalimi millor per les plaques.

Altre avantatge que ofereix és que es poden construir d'un material polimèric, que permeti petites deformacions (introduint galgues de forma manual), sense que impliqui una ruptura al aconseguir la separació necessària (entre 2mm i 2,5 mm) a les plaques. Això comporta de poder variar i ajustar la separació, segons el cas de fluid a tractar (més o menys dens).

Altre element, no menys important, és la de posar uns petits purgadors d'aire, en el final dels tubs d'enllaç dels col·lectors, perquè desallotgin els gasos formats durant el moviment del fluid, garantint així que s'omplin les teules sense pertorbacions massa turbulentes.

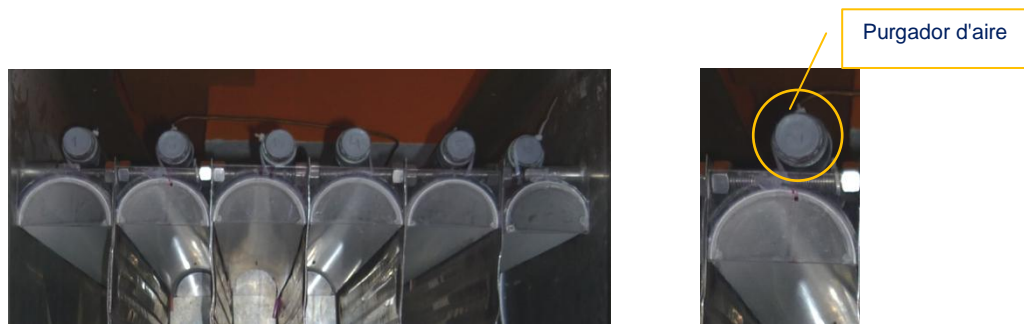


Figura 35. Col·locació de les teules adaptant-se a les plaques i detall del purgador d'aire.  
Disseny i construcció d'autor tesis

D'aquesta manera s'aconsegueix un conjunt per fer una bona distribució del cabal a estudi, amb bon contacte a la placa. Segons la densitat del fluid a estudi, tindrem que adaptar la caiguda d'aquest. Un fluid més dens no es comportarà com un molt aquos.

## 8.2 Màquina en funcionament. Crioconcentrats diversos

Ja s'ha comentat que interessa aconseguir un flux amb molt poca turbulència en totes les plaques evaporatives; l' uniformitat del flux garantirà bon funcionament i bon rendiment. En situació contrària no es tindria la mateixa temperatura en cada placa. Així doncs, totes les plaques



d'evaporació han de treballar per igual, per aconseguir un gel equilibrat i amb més quantitat.

En aquesta fotografia s'aprecia la distribució del flux corregint les distàncies perquè sigui igual en totes i cada una de les plaques. Això s'aconsegueix gràcies als col·lectors i teules que s'han construït, adaptant-les a les irregularitats de les plaques.

Per l'experiència s'ha vist que és un error deixar plaques sense o a mig regalimar, doncs *ha de treballar tot el conjunt de l'evaporador*.

Figura 36. Fotografia de la màquina I, en marxa. Construcció d'autor tesis.

**Diferents crioconcentrats, de líquids alimentaris, amb formació de gel i concentrat:**



Figura 37. Crioconcentració amb vi negre. Amb café. I amb suc de taronja. Font: autor tesis.

### Per des glaçar

El sistema de des glaç que s'utilitza en la màquina, per tenir una ràpida separació del gel, és invertint el cicle de refrigeració en un interval de temps curt (cop de calor) l'evaporador actua com un condensador i el condensador com un evaporador.

### 8.3 Velocitat de caiguda per la placa

Si es considera un flux en estat estacionari, es suposa que les condicions en cada un dels punts de la corrent no varien amb el temps, es a dir, les condicions en el temps  $t$  seran exactament igual a les del temps després,  $t+\Delta t$ , es poden fer balanços de quantitat de moviment a una capa prima de fluid.

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Velocitat d'entrada} \\ \text{de quantitat de} \\ \text{moviment} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Velocitat de sortida} \\ \text{de quantitat de} \\ \text{moviment} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Suma de forces} \\ \text{que actuen sobre} \\ \text{el sistema} \end{array} \right\} = 0$$

(Bird R.B., 1992)

Les expressions matemàtiques, relacionades amb la velocitat de caiguda per una placa, i l'espessor de pel·lícula, permeten il·lustrar aquesta fenomenologia.

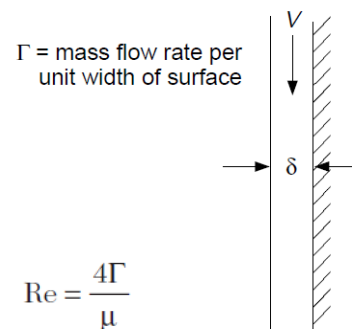
McGraw-Hill. (1999). McCabe Warren L., Smith Julian C., Harriot Peter. (1998).

**Caiguda de pel·lícula.** La mínima quantitat de líquid, per mullar completament una superfície vertical (està compresa entre 0,03 a 0,3 Kg/mxs, per l'aigua amb temperatura ambient.

La taxa mínima depèn de la geometria i la naturalesa de la superfície vertical, tensió superficial del líquid i transferència de massa entre el líquid i el gas circumdants.

Ponter, et al. (1967).

Flux laminar per a pel·lícules caient vertical en superfícies planes, com es mostra a la Fig.38, o tubs verticals amb gruix de pel·lícula petit. Les condicions prevalen per nombre de Reynolds menors de 2.000, on el nombre de Reynolds es dona per l'expressió



$$Re = \frac{4\Gamma}{\mu}$$

Figura 38 Caiguda de pel·lícula

Essent  $\Gamma$ , la taxa de cabal màssic per amplada d'unitat superfície; i  $\mu$  la viscositat del líquid.

Per a una superfície de pel·lícula plana, es poden derivar les equacions següents:

L'espessor de pel·lícula  $\delta$

$$\delta = \left( \frac{3\Gamma\mu}{\rho^2 g} \right)^{1/3}$$

$\rho$ : densitat del fluid.



g: acceleració de la gravetat

La velocitat mitjana de pel·lícula és:

$$V = \frac{\Gamma}{\rho\delta} = \frac{g\rho\delta^2}{3\mu}$$

La velocitat de caiguda perfil  $u(x)$ , on  $x = 0$  a la superfície sòlida i  $x = \delta$  en el interfície ve donada per

$$u = 1.5V \left[ \frac{2x}{\delta} - \left( \frac{x}{\delta} \right)^2 \right]$$

Aquestes equacions assumeixen que no hi ha cap força d'arrossegament a la interfície.

Generalment han donat bon acord amb resultats experimentals per a líquids de baixa viscositat ( $< 0.005 \text{ Pa} \times \text{s}$ ) ( $< 5 \text{ cp}$ ), encara que Jackson (AIChE J., 1,231–240 [1955]) va trobar que per a líquids de major viscositat ( $0,01$  a  $0,02 \text{ Pa} \times \text{s}$  ( $10$  a  $20 \text{ cp}$ )) van ser significativament menors.

### 8.3.1 Flux a les plaques

Es té que distingir entre les condicions que es compleixen, per flux lent de pel·lícula prima i viscosa, o bé per aquelles pel·lícules de fluid, que augmenten la seva velocitat o la viscositat segons altres condicions.

Experimentalment s'ha trobat que al augmentar la velocitat  $v$ , de la pel·lícula, al augmentar l'espessor  $\delta$  i al disminuir la viscositat cinemàtica  $\nu = \mu / \rho$ , varia gradualment la naturalesa del flux. (Byron Bird 1964)

Amb aquest canvi gradual es pot observar tres tipus diferents de flux, més o menys estables.

- Flux laminar amb línees de corrent rectes
- Flux laminar amb ondulacions
- I flux turbulent.

Per plaques verticals es pot establir el nombre de Reynolds:

- Flux laminar sense ondulacions:  $\text{Re} < 4$  a  $25$
- Flux laminar amb ondulacions:  $4$  a  $25 < \text{Re} < 1000$  a  $2000$
- Flux turbulent:  $\text{Re} > 1000$  a  $2000$

Amb:  $\Gamma = \delta 3\rho g / 3 n$ ;  $\mu = \rho * v$ ;  $Re = 4 * \Gamma / \mu$

	cas "viscós"	cas "aigua"
$\delta =$	2 mm	2 mm
$g =$	9,8 m/s <sup>2</sup>	9,8 m/s <sup>2</sup>
$\rho =$	900 kg/m <sup>3</sup>	1000 kg/m <sup>3</sup>
$v =$	2x10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s	1,77x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s
$\Gamma =$	1,18 kg/ms	14,76 kg/ms
RE<4a25	4	4
Re=	261,33 laminar ond.	33366,32 turbulent

Per dissolucions aquoses, tindrem valors de  $Re \gg 2.000 \rightarrow$  flux turbulent

Però a la pràctica "aquesta turbulència" es manté enganxada a la placa i permet l'interfase.

Considerant un gruix de làmina de 2mm, la velocitat del fluid a estudi pot estar compresa entre 0,6 m/s i 0,9 m/s, depenen de les viscositat del líquid.

(IRVING H. SHAMES. 1974) (INCROPERA F P. 1999)

## 8.4 Gruix de làmina en el procés de congelació

L'aigua en solució és congelada sobre la superfície freda de la placa. Les molècules d'aigua es desplacen a través de la solució fins a la interfície sòlid líquid, on troben espais energèticament més favorables a l'estructura dels cristalls de gel.



Un flux continu de fluid, fluïnt cap avall per l'acció de la gravetat, augmenta l'espessor de la làmina de forma continua de dalt cap a baix. El moviment és poc turbulent i es transfereix a la superfície de contacte per conducció.

Durant la congelació hi ha una transferència de calor per conducció en l'estat no estacionari que transcorre en un canvi de fase. Es té que tenir en compte la resistència a la transferència del calor provocada pel mitjà extern que a vegades té lloc per convecció.

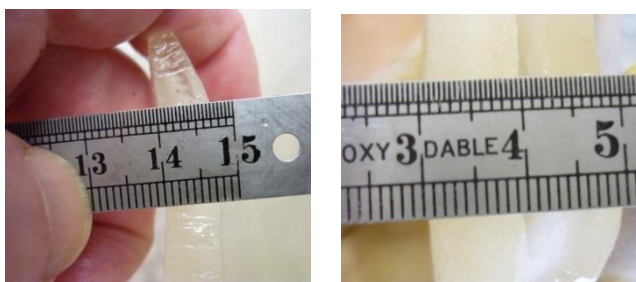
*Figura 39. Gel en placa evaporador. Font:autor tesis*

En la formació del gel, el temps de refredament sobre les plaques evaporador es, és important, així com la velocitat de pas a través d'elles. (Holman 1999)

El regalim vers la placa vertical es pot variar segons sigui en caiguda lliure o impulsat amb velocitat inicial mitjançant un sistema de bombeig. El règim pot transcorre de laminar amb ondulacions a turbulent, segons la viscositat del líquid i també de la disposició dels distribuïdors. Segons l'experiència, ens interessa que la làmina (d'uns 2 mm de gruix) romandre a la placa, per això s'ha dissenyat un sistema de caiguda convingut (punt 8.1.5).

Una vegada es va formant el primer gruix de gel, el líquid que es desplaça, fa capes llises més o menys regulars. La velocitat del flux es veu influenciada pel gruix de la làmina que va agafant.

El gruix de gel que s'aconsegueix, varia entre un líquid i un altre, encara que es pot controlar mitjançant la temperatura. Generalment es té de l'ordre de 7 a 9 mm. (com es veu a la figura 40).



No interessa que es formi més gruix perquè s'enfosca, durant el moviment del líquid.

*Figura 40. Gruix de gel 7 mm i 9 mm. Font:autor tesis*

Al transcorre per una superfície cada vegada més ondulada té tendència per agafar gasos que poden influir en la formació d'escuma el que es tradueix en una pèrdua de rendiment i qualitat.

Els gruixos de gel s'han comprovat amb els resultats teòrics obtinguts.

A partir de l'expressió:  $\delta_g = \lambda_{gel} \cdot A \cdot \Delta T / W_t$

Essent:

$\delta_g$  el gruix crític de gel;

$\lambda_{gel} = 2,25 \text{ W / m K}$ , a  $0^\circ\text{C}$  (Conductivitat tèrmica del gel)

$A$  = àrea del bescanviador (evaporador).

$A = 0,6 \cdot 0,8 \cdot 10 \text{ cares} = 4,8 \text{ m}^2$  (5 plaques, dues cares, de:  $0,6 \text{ m} \times 0,8 \text{ m}$ )

$\Delta T$  = diferència de temperatura entre la làmina de líquid i la placa refredada per la temperatura del refrigerant.

$W_t$  = potència tèrmica que donés en aquell moment.

Així, per:  $W_t = 3kW_t$ , a  $-2^\circ\text{C}$  dona un gruix de  $7,2 \text{ mm}$ .  $\delta_g = ((2,25 \cdot 4,8 \cdot 2) / 3000) \cdot 1000 = 7,2 \text{ mm}$

(Per:  $W_t = 7,5kW_t$ , a  $-5^\circ\text{C}$  dona també un gruix de  $7,2 \text{ mm}$ )

L'adherència del glaç depèn en gran mesura de les propietats del fluid (densitat, viscositat, temperatura a que es troba, tensió superficial, etc)

Els cristalls d'aparença blanca, amb poca o gens transparència, denoten atrapament de gasos.

Segons Conlon, 1990, per obtenir gel de gran puresa, la velocitat de creixement dels cristalls no ha de superar la velocitat de difusió de soluts des de la interfície .

En el segon prototip, el temps de recollida (per gruix de làmina) entre les etapes de la crioconcentració, ens determinarà el grau de puresa en la fase gel i el grau de concentració en la fase del concentrat.

Henley E.J., Seader J.D., (2000)

## 8.5 Comparacions i dades en els diferents tipus de destil·lació

A mode indicatiu podem dir que, els ordres de magnitud pel que representa als diferents tipus de destil·lacions són prou importants, amb els estalvis d'energia que representa

Destil·lacions per ebullició: 2500 kJ / kg aigua extreta. (Calor que representa de potència per cada kg d'aigua extreta com a mínim, per circumstàncies de l'evaporació).

Destil·lació vapor líquid:  $2500 \text{ kJ} / 3 = 833 \text{ kJ} / \text{Kg}$ .

Crioconcentració ("destil·lació sòlid líquid")  $333 \text{ kJ} / 7 = 48 \text{ kJ} / \text{kg}$ , de consum energètic

Es veu com hi ha diferències notables entre elles (Nacenta, 1984).

Conductivitat tèrmica del gel:  $\lambda_{\text{gel}} = 2,25 \text{ W} / \text{m K}$ , a  $0^{\circ}\text{C}$

Conductivitat tèrmica de l'aigua:  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = 0,57 \text{ W} / \text{m K}$ , a  $0^{\circ}\text{C}$

El segon prototip crioconcentrador, utilitzada en la concentració d'aigües residuals, consumeix aproximadament 20 kWh elèctrics per cada  $\text{m}^3/\text{h}$  de gel (Nacenta 1984).

## 8.6 Màquina prototip II. Assajos

Segon prototip crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent

El procés termodinàmic comença amb l'extracció de la calor de la dissolució, fins al punt de formar gel al bescanviador de calor. Condicions de fred i el continu moviment del fluid fan possible que el fluid vagi concentrant.

Permet experimentar amb diferents residus líquids i verificar els resultats.

El prototip II crioconcentrador, utilitzat en la concentració de les aigües residuals, consumeix aproximadament 20 kWh per cada m<sup>3</sup>/h de gel (Nacenta, 1984)

La part hidràulic, està formada per col·lectors d'alimentació i per bombes de impulsio amb velocitat variable. La unitat permet la recollida del destil·lat i concentrat.

(Bossert, 1985). (Byron, Warren i Edwin, 1964).

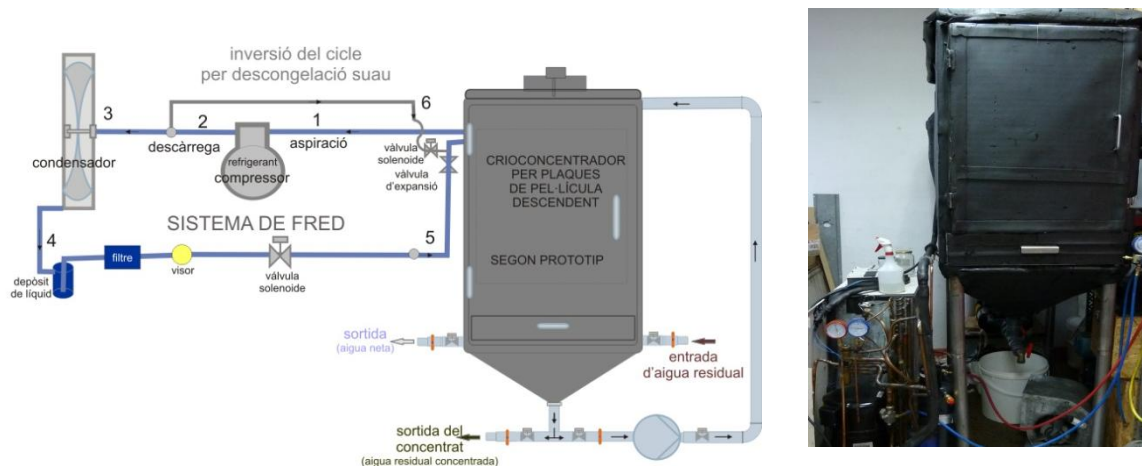


Figura 41 Màquina prototip II. Font: autor tesis

## 8.7 Proves canviant de refrigerant

Mitjançant el software Solkane, de l'empresa Solvay, s'obtenen els paràmetres: pressió, temperatura, entalpia, etc; per cada tipus de refrigerant diferent.

En el diagrama, pressió entalpia, es veu els treballs del sistema.

### 8.7.1 Amb refrigerant: R-404A

Circulació (F2)	Paràmetre de emissió (F3)		Indíces funcionals (F4)			Dimensió
Puntu	p bar	t °C	v dm³/kg	h kJ/kg	s kJ/kgK	x --
1	5,00	5,00	41,90	373,04	1,6471	
2s	16,20	50,00	12,94	397,88	1,6471	
2	16,20	53,10	13,24	401,59	1,6586	
3	16,05	43,10	12,38	389,72	1,6222	
3'	16,05	35,00	11,43	379,22	1,5886	
3"4m	16,05	34,82	6,22	315,14	1,3803	
4'	16,05	34,64	1,01	251,05	1,1720	
4	16,05	32,64	0,99	247,91	1,1617	
5	5,10	-5,36	13,10	247,91	1,1793	0,324
56"m	5,10	-5,18	25,86	305,60	1,3946	
6"	5,10	-5,00	38,61	363,28	1,6100	
6	5,10	0,00	39,80	368,06	1,6276	

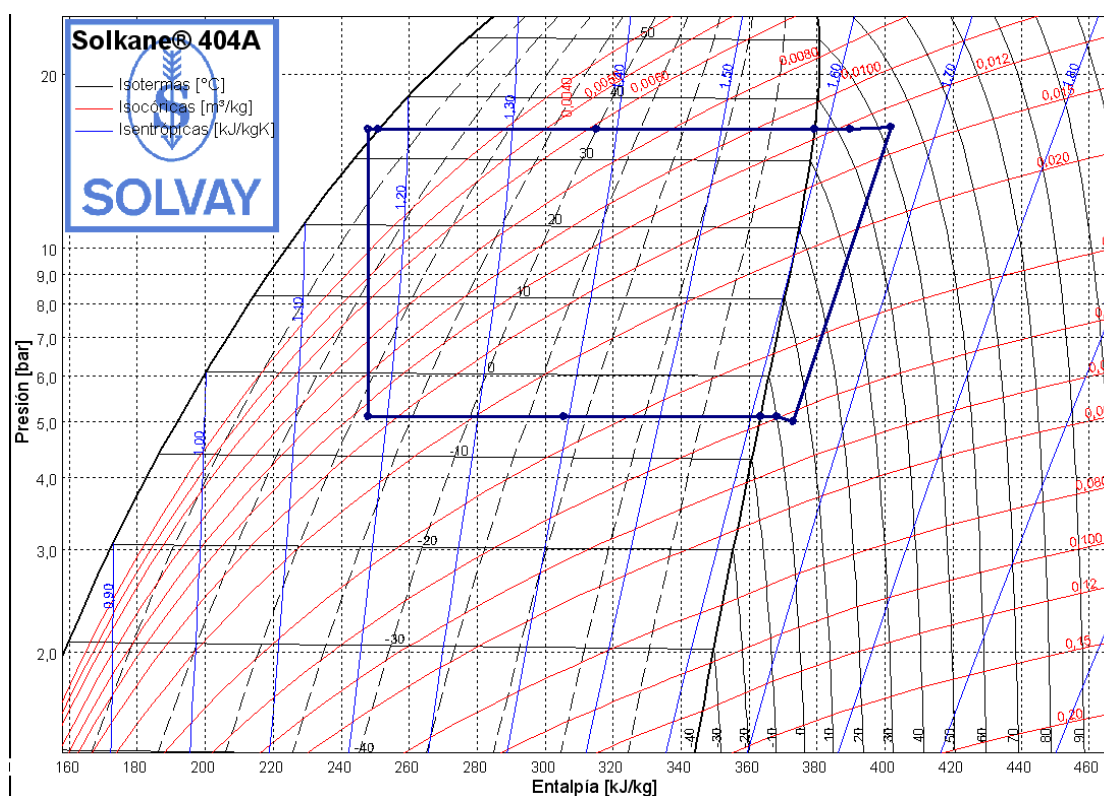


Figura 42 Sistema de fred amb el refrigerant R-404 A. Elaboració pròpia

## 8.7.2 Amb refrigerant: R-407C

	p	t	v	h	s	x
Punto	bar	°C	dm³/kg	kJ/kg	kJ/kgK	--
1	3,75	5,00	65,59	416,28	1,8188	
2s	13,64	58,56	19,61	449,61	1,8188	
2	13,64	63,14	20,11	454,59	1,8337	
3	13,49	53,14	19,26	443,93	1,8024	
3'	13,49	35,00	16,99	423,11	1,7368	
3'4'm	13,49	32,36	8,94	333,57	1,4430	
4'	13,49	29,72	0,90	244,03	1,1493	
4	13,49	27,72	0,89	240,96	1,1392	
5	3,85	-9,75	16,02	240,96	1,1561	0,255
56"m	3,85	-7,37	38,25	324,02	1,4694	
6"	3,85	-5,00	60,47	407,07	1,7828	
6	3,85	0,00	62,11	411,56	1,7994	

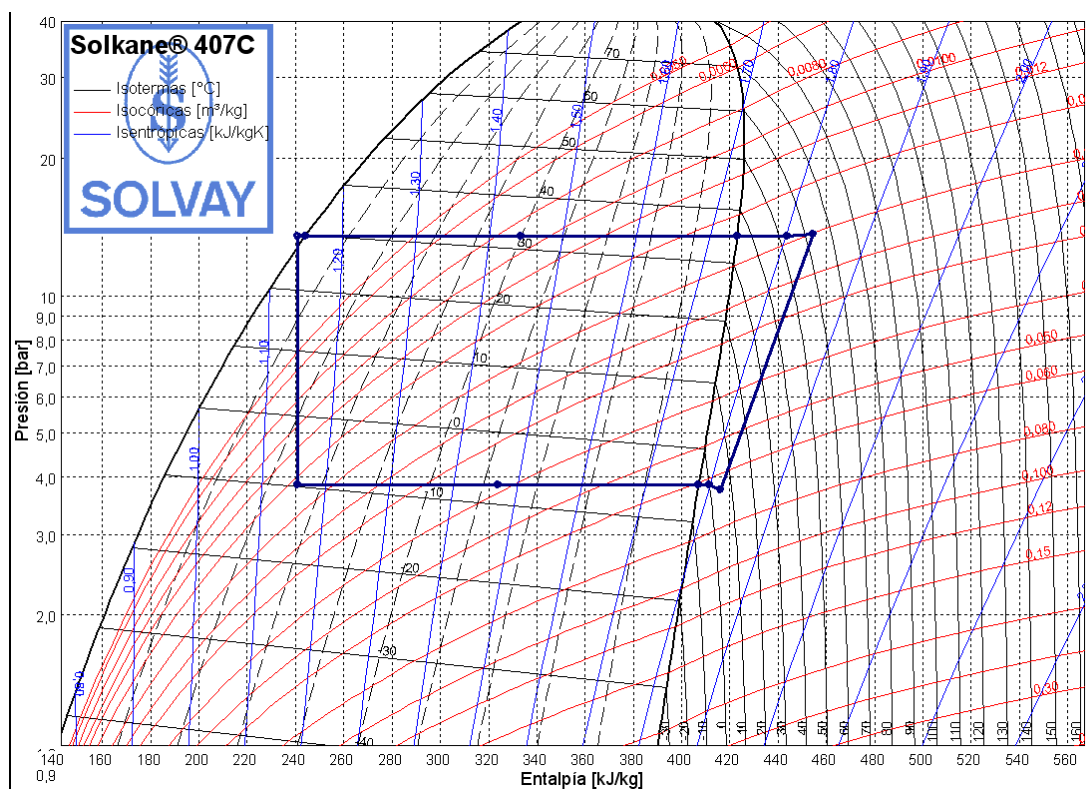


Figura 43 Sistema de fred amb el refrigerant R-407 C. Elaboració pròpia



## 9 Anàlisis del model. Màquines d'assaig

### 9.1 Anàlisis del model. Màquines d'assaig

El model experimental prototip II, crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, és extrapolable per altres més grans, segons necessitat i volum a tractar i va enfocat en doble direcció, de manera que no sigui únicament eficient en la separació diluent - solut sinó que ho faci amb la mínima energia.

L'operació a escala industrial, amb un rendiment acceptable, vindrà relacionada amb el cost del volum a tractar i amb l'aprofitament de l'aigua reciclada, per un costat i el concentrat per l'altre, que rebaixen el preu final.

S'ha de pensar que actualment, les indústries volen desfer-se de les aigües residuals que generen, i que tenen un cost significatiu per la seva retirada sense obtenir reciclat.

Els rics concentrats industrials, ofereixen amplies possibilitats d'aprofitament, com subproductes aprofitables o com adob.

Definint un bon conjunt d'operacions des del pretractament fins el destí final, es pot tenir una bona premissa d'actuació.

El plantejament deu de estar d'acord amb les necessitats, pensant que no es pot implementar processos amb solucions estàndards. No hi ha dos plantes que operen igual, per això es de tenir en compte que cada abocament, encara que tingués la mateixa aigua diluïda, té diferent composició de soluts dissolts, el que fa que el comportament en la crioconcentració sigui diferent. La recuperació pot diferir amb compostos orgànics i inorgànics i a la vegada dins del seu grup poden presentar variants en funció de la seva densitat, gasos dissolts o tensioactius, per exemple.



## 10 Disseny en dos unitats de fred per crioconcentració

### 10.1 Descripció del equip amb dos unitats de fred, per la crioconcentració

En vista d'aconseguir estalviar energia augmentant el COP, aprofitant les "frigories contingudes en la massa de gel", d'una primera etapa, es dissenya un sistema amb dos unitats de fred.

#### 10.1.1 Esquemes de les unitats de fred

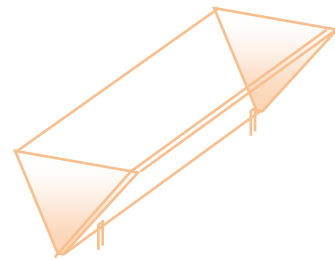
La màquina prototip final, proposada està formada per:

- Dos unitats de fred.

L'evaporador múltiple, amb 4+2 plaques evaporador es.

(L'experimentació diu que es necessita 1,5 kW frigorífics, per cada placa de dues cares)

- Dos condensadors:
    - Un per aire
    - L'altre condensador, dissenyat per recollir el gel del desglaç.
- Té forma de canaleta triangular amb parets tipus "camisa" per on circula el refrigerant calent procedent del compressor (veure esquema).



*Figura 44. Disseny de condensador de recollida. Elaboració pròpia*

- Dos compressors:



*Figura 45. compressors*

- Compressor (I) de 3 kW frigorífics (segons necessitat per 2 plaques evaporador es)

- Compressor (II) de 6 kW frigorífics (segons necessitat per 4 plaques evaporadores)
- Dipòsit, vàlvules d'expansió, visor, manòmetres d'alta i baixa, termòmetre, etc).
- Un sistema hidràulic (format per dues bombes, conjunt distribució, difusors, canonades d'anada tornada, dipòsits, etc).
- Elements addicionals (tot el conjunt elèctric de comandament, circuits, ventilador supletori, etc).

Es té una potència frigorífica de 9 kW , del conjunt format pels dos compressors (3+6 kW)  
(Nota: es parla de kW de fred)

S'ha de pensar que tot, en el circuit frigorífic, és sempre qüestió de pendents (salt entre l'evaporació i la condensació). Si per exemple es condensa al exterior de la màquina i s'evapora al interior, l'evaporació és a  $-5^{\circ}\text{C}$  i es condensa a  $40^{\circ}\text{C}$ , per exemple, depenent de si es hivern o estiu (  $30^{\circ}\text{C}\div 35^{\circ}\text{C}$  hivern,  $45^{\circ}\text{C}\div 50^{\circ}\text{C}$  estiu) i de la ventilació que aconseguim.

Utilitzant com refrigerant el R134a.

Com que amb la potència frigorífica que s'està donant, s'estima que un 80% acabarà en el condensador, es planteja el següent:

Es té el circuit frigorífic descompost amb dos: un que condensa amb l'aire exterior, també podria ser amb l'aigua d'un pou i un altre que condensa amb el gel que es va desfent.

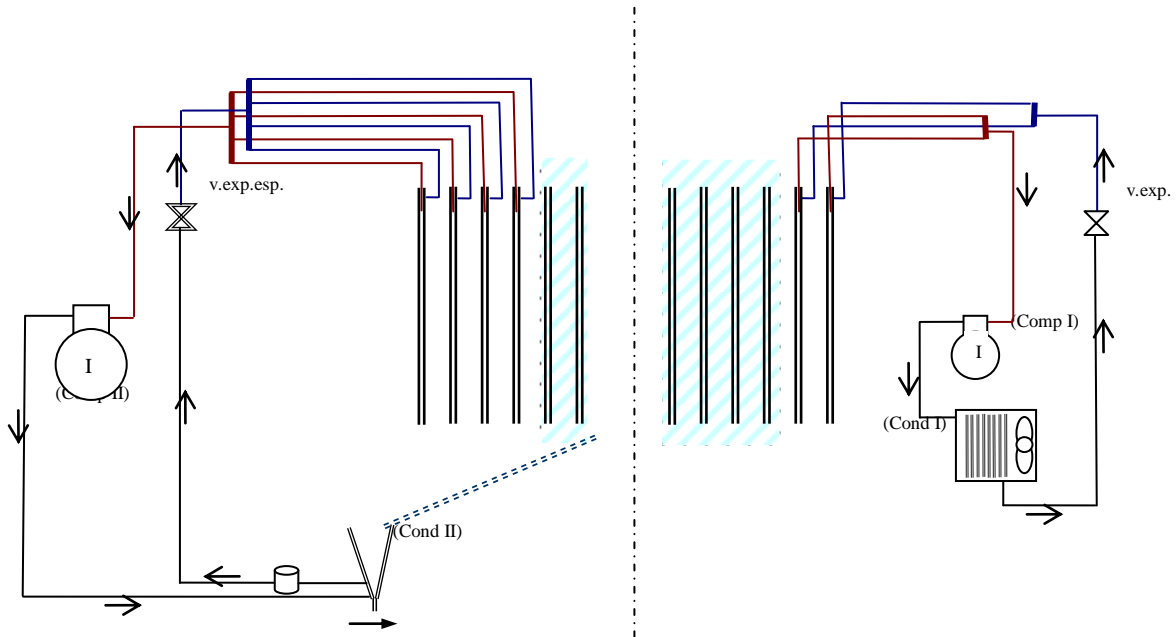


Figura 46. Nou circuit frigorífic descompost amb dos unitats, esquerra unitat II, dreta unitat I.  
 Elaboració pròpia

Vist per separat

#### 10.1.1.1 Unitat I

Dos plaques treballant de forma:

Aspirant amb un compressor de 3 kW (considerant segons experimentació, 1,5 kW<sub>f</sub> per placa) (compressor I) que comprimeix contra un condensador d'aire (condensador I) i el líquid passa per la vàlvula d'expansió i ve a evaporar a les dues plaques.

S'evapora a -5°C.

Es condensa a 40°C de promig, (35 ÷ 45)

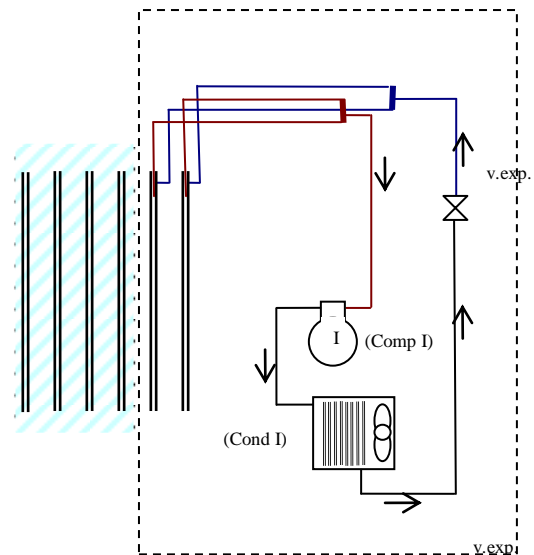
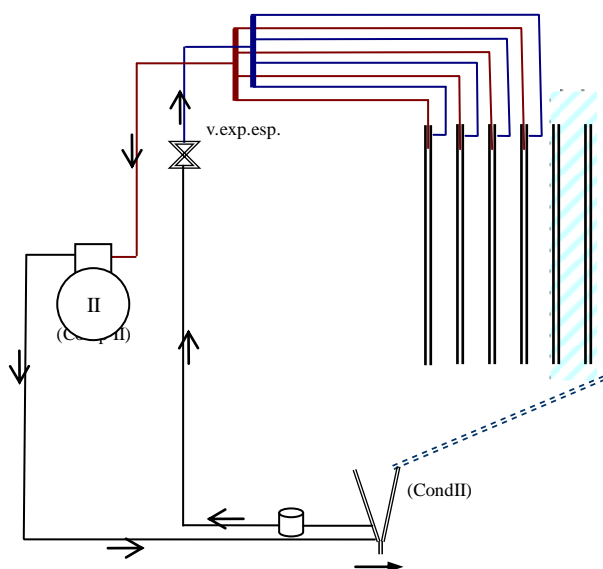


Figura 47. Circuit frigorífic Unitat I. Elaboració pròpia

### 10.1.1.2 Unitat II

Quatre plaques treballant:

El gel (de las sis plaques) cau a la base del condensador, això és un condensador amb un circuit intern tipus camisa (condensador II). Aquest recipient en V, "escalfat", permetrà desfer el gel.



L'aspiració de les quatre plaques van a un compressor de 6 kW (compressor II) i condensa al condensador (condensador II). El líquid condensat que va al dipòsit de líquid passa a la vàlvula d'expansió especial (especial perquè la diferència entre  $t^a$  es petita) per evaporar a les quatre plaques.

*S'evapora a  $-5^{\circ}\text{C}$ . Es condensa a  $10^{\circ}\text{C}$*

Figura 48. Circuit frigorífic Unitat II. Elaboració pròpia

### 10.1.1.3 Conjunt complet

El conjunt complet seria:

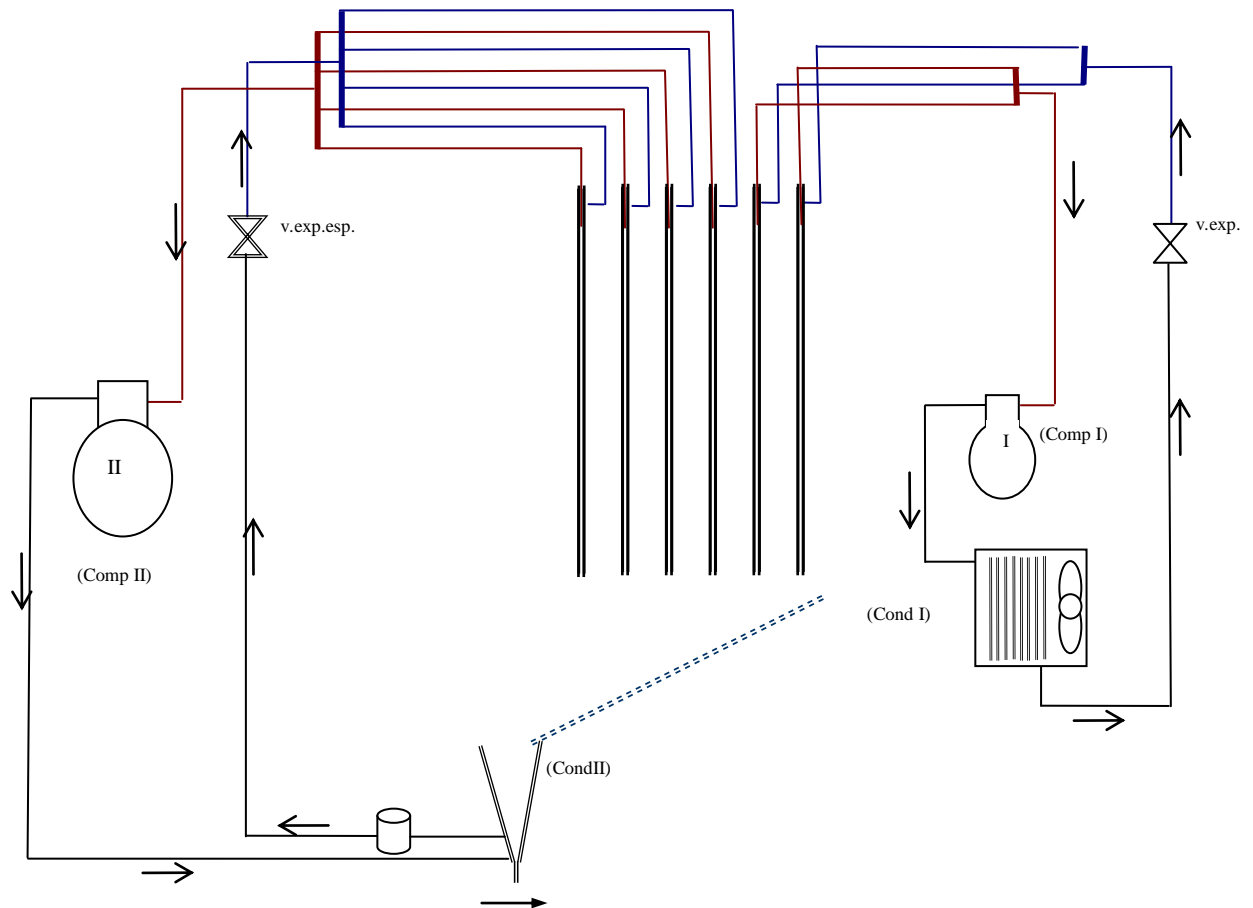


Figura 49. Esquema del circuit frigorífic complet. Elaboració pròpia

El coeficient d'eficiència energètica, del que condensa amb el gel que es va desfent pot està entre 10 i 12, per tant aquesta màquina proposada, té un coeficient global (COP) en promig, superior a 6.

La importància està en que es defaci el gel amb el propi calor del condensador; però per això, es necessita dos circuits per separat.

## 10.2 Càlculs de potències absorbides. kW de fred i kW elèctric

### Unitat I:

Tenim un COP=2,68.

$$\eta = 0.45 * TE / (TC - TE)$$

$$TE = -5^{\circ}\text{C}$$

$$TC = 40^{\circ}\text{C}$$

$$\eta I = 2,68$$

$$\text{Pot absorbida} = 3/2,68 = 1,12 \text{ kWe}$$

Ara bé:

### Unitat II

Al circuit II, es pot condensar a 10 °C.

$$TE = -5^{\circ}\text{C}$$

$$TC = 10^{\circ}\text{C}$$

$$\eta II = 8,04$$

$$\text{Pot absorbida} = 6/8,04 = 0,75 \text{ kWe}$$

$$1,12 \text{ kWe} + 0,75 \text{ Kke} = 1,87 \text{ kWe}$$

$$9 \text{ kWfred} \rightarrow 1,87 \text{ kWelèctrics}$$

## 10.3 Càlcul del temps

Depenen del producte, es pot fer un concentrat o un altre (per exemple 10% concentrat).

Suposant que en 100 l de fluid, s'ha de congelar, al menys 90 l d'aigua (90 l de gel),

$$90 \text{ kg} * 333 \text{ kJ/kg} = 29.970 \text{ kJ}, \text{ per 10 kg de concentrat.}$$



Però com això té unes pèrdues energètiques, per parets, per sostres per bombes etc; com criteri, es multiplica per 2.

Així doncs, amb 9 KW de fred es té que donar els ~60.000 kJ

En quin temps T?

$$9 \text{ kW} = \sim 60.000 \text{ kJ} / T[\text{s}]$$

$$T = 60.000 \text{ kJ} / 9 \text{ kW} * 3.600 \text{ s/h} = 1,85 \text{ h}$$

## 10.4 Estalvi energètic

En tot circuit frigorífic, el rendiment és qüestió de "pendents"; es a dir, que anirà en funció del salt de temperatura aconseguida en: evaporar - condensar. Però se sap que segons la situació, al estiu o al hivern, les condicions variaran degut a que no s'aconseguirà condensar a la mateixa temperatura en unes condicions o en altres. Tot això associat a la màquina implica tenir estalvi energètic o no.

Esquemàticament es pot entendre fen:

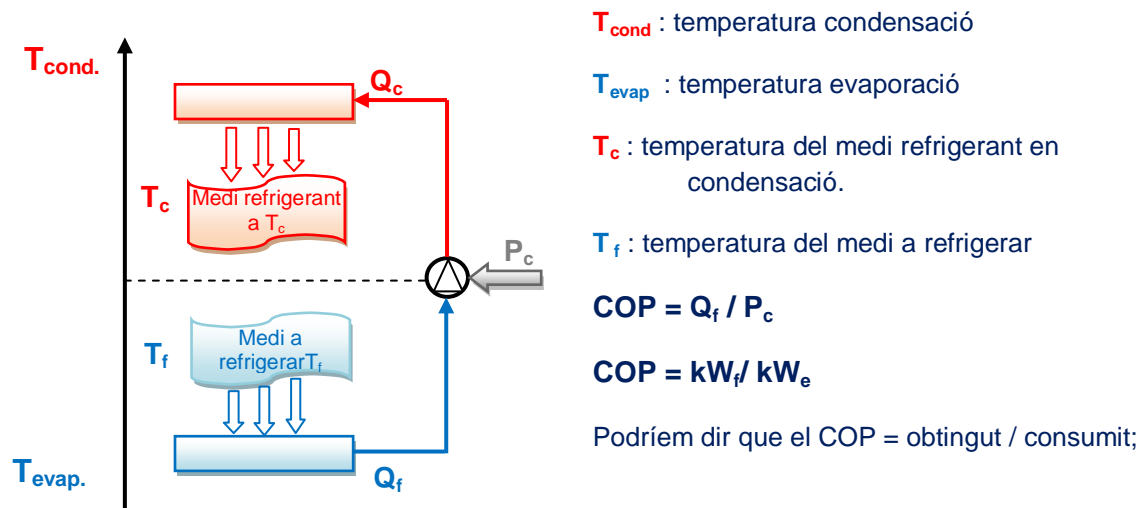


Figura 50. Esquema d'estalvi energètic. Elaboració pròpia

- Baixar cinc graus en la pressió de condensació pot suposar una millora del 11% en el COP.
- Pujar dos graus la pressió d'evaporació pot suposar una millora del 11% en el COP .

Millorar el COP Un 10% suposa disminuir la factura elèctrica de la instal·lació frigorífica en un 10%. (GEA. Grenco Ibérica S.A.,2013)

## 11 Dissenys proposats de crio concentradors

### 11.1 Dissenys de les cambres

A partir de la màquina prototip II, final s'han fet uns dissenys i que ara es comenta.

Es presenten esquemàticament, els dissenys de "les dues cambres unides" amb la disposició dels bescanviadors de calor i recollida de concentrats.

L'instal·lació frigorífica, i les bombes que es connectarien a les cambres, serien escollides dins del tipus estàndard, amb les adaptacions oportunes. El sector del fred ofereix tot de possibilitats. El cost principal són les cambres d'acer inoxidable i la construcció de 12+12 plaques evaporadores, també en acer inoxidable.

### 11.2 Disseny amb dues etapes superposades transversalment

Amb aquesta disposició dels mòduls, s'obtenen, amb reflux, sortides de destil·lat d'aigua i concentrat (etapa 2). El primer destil·lat de la primera etapa passaria a la segona per tornar-se a destil·lar.

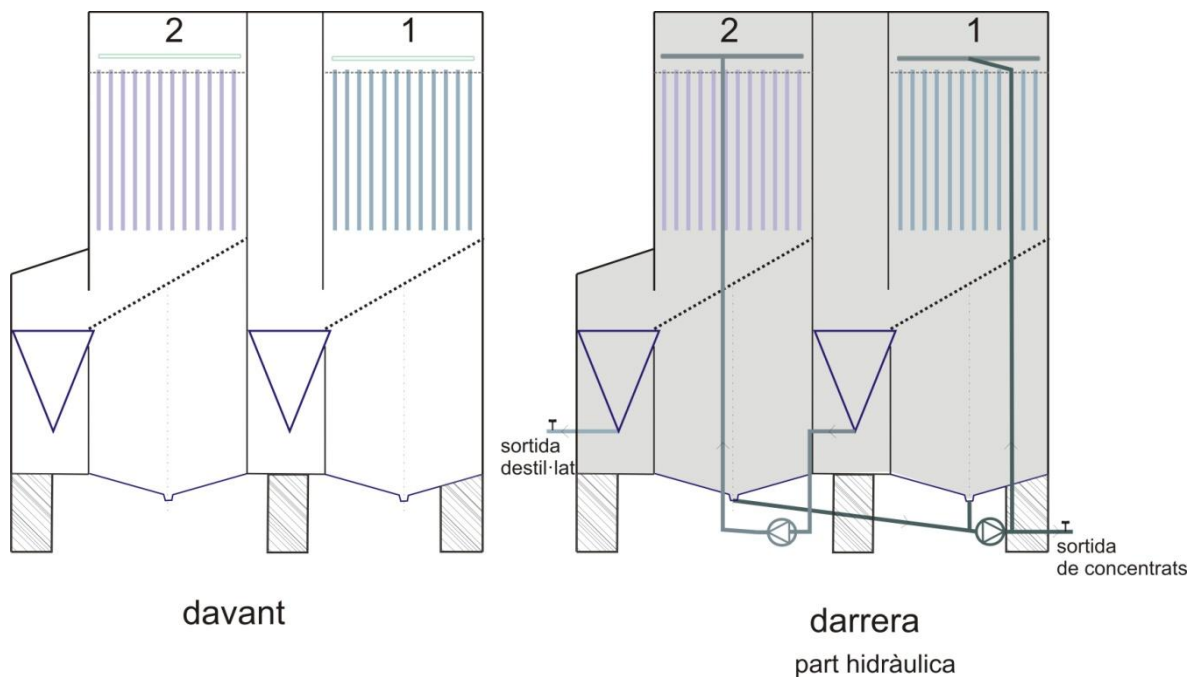
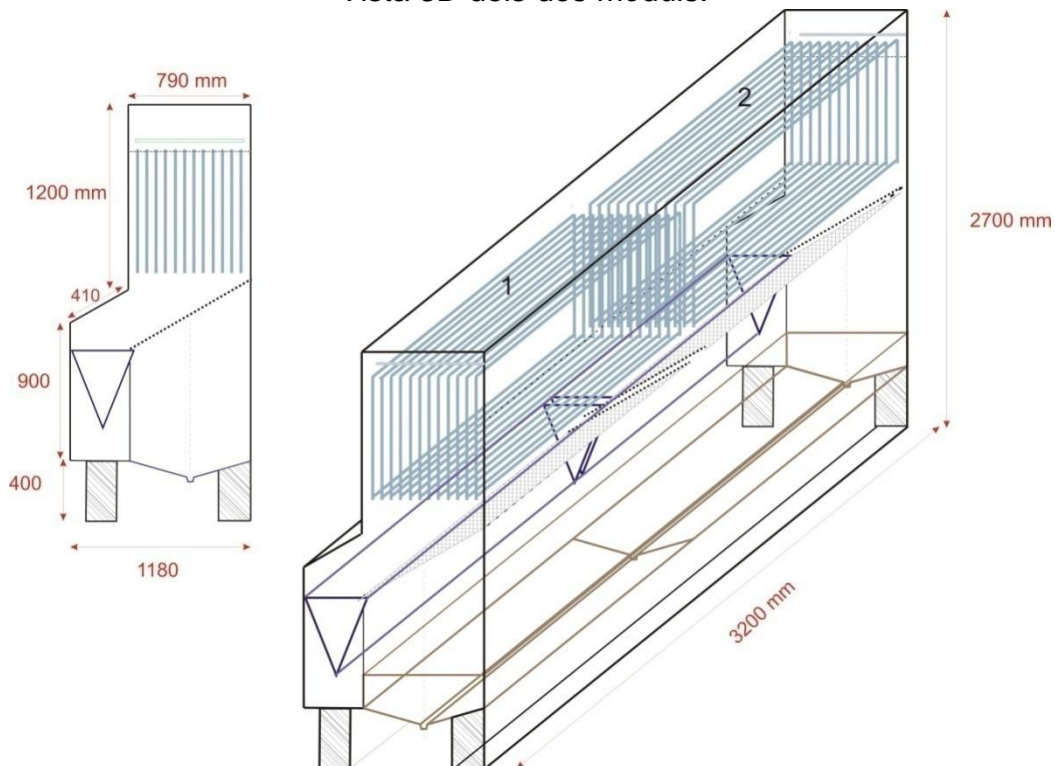


Figura 51. Disseny amb dues etapes. Font: Elaboració pròpia

### 11.3 Disseny amb dues etapes superposades longitudinalment

Vista 3D dels dos mòduls.

#### Model I



#### Model II

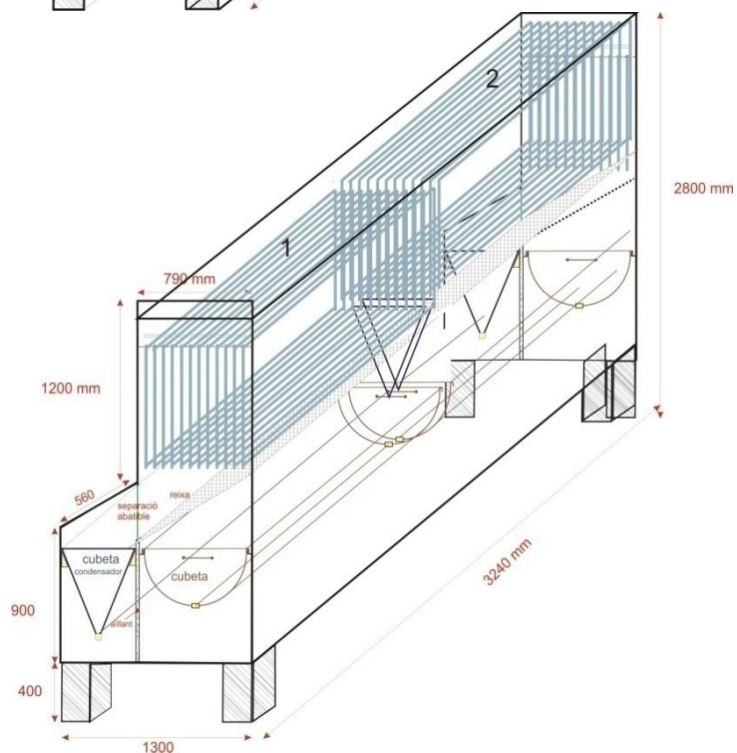


Figura 52. Disseny amb dues etapes superposades longitudinalment. Elaboració pròpia

## Model II

### Perfil del mòdul amb bescanviador i cubetes:

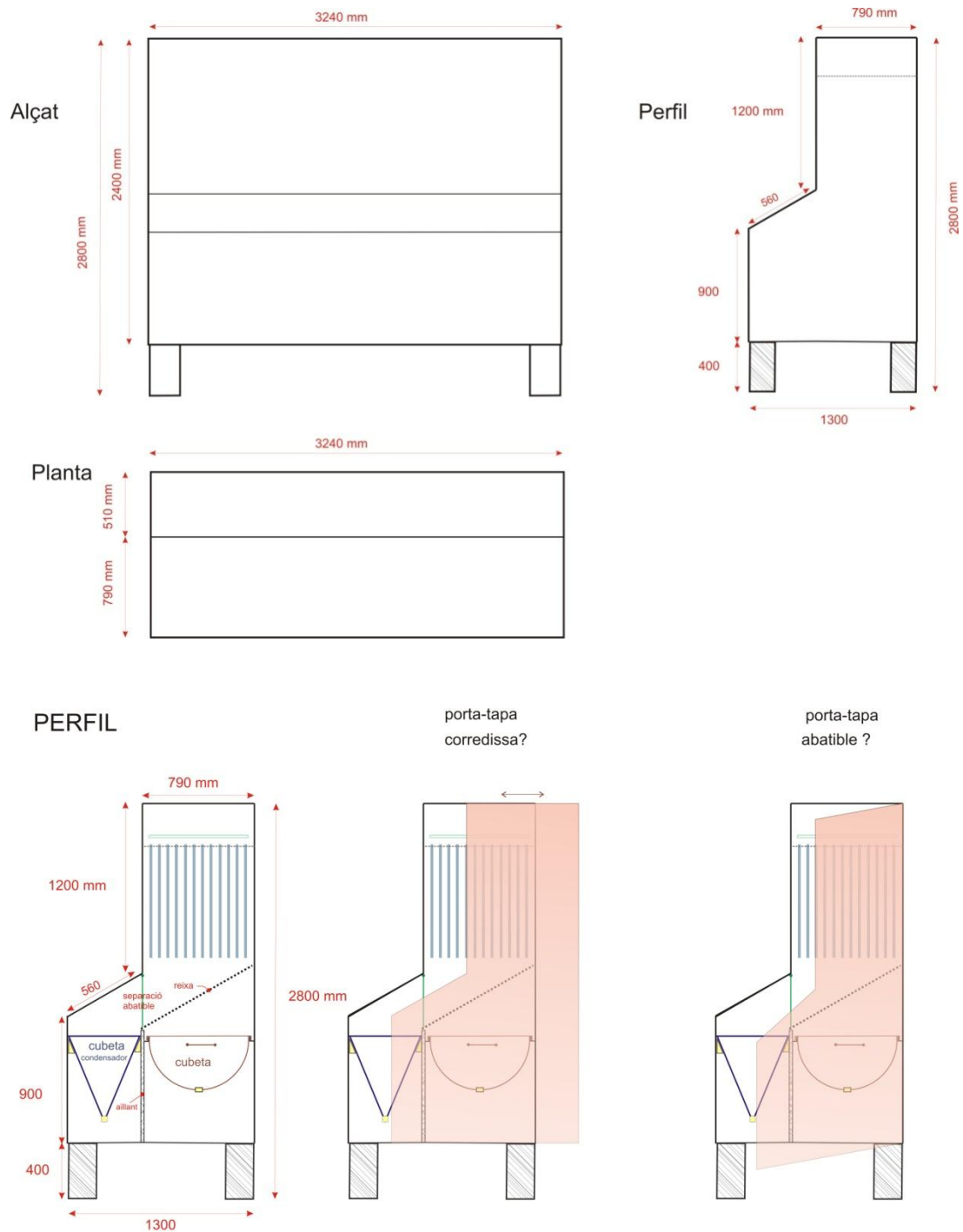


Figura 53. Vistes: planta, alçat i perfil de las cambres. Elaboració pròpia.

## 11.4 Esquema de disposició hidràulica

Per les cambres exposades, un tipus de disposició hidràulica amb tres bombes d'impulsió, seria com el que es mostra a la figura 30.

S'ha de minimitzar el recorregut i els colzes de les canonades.

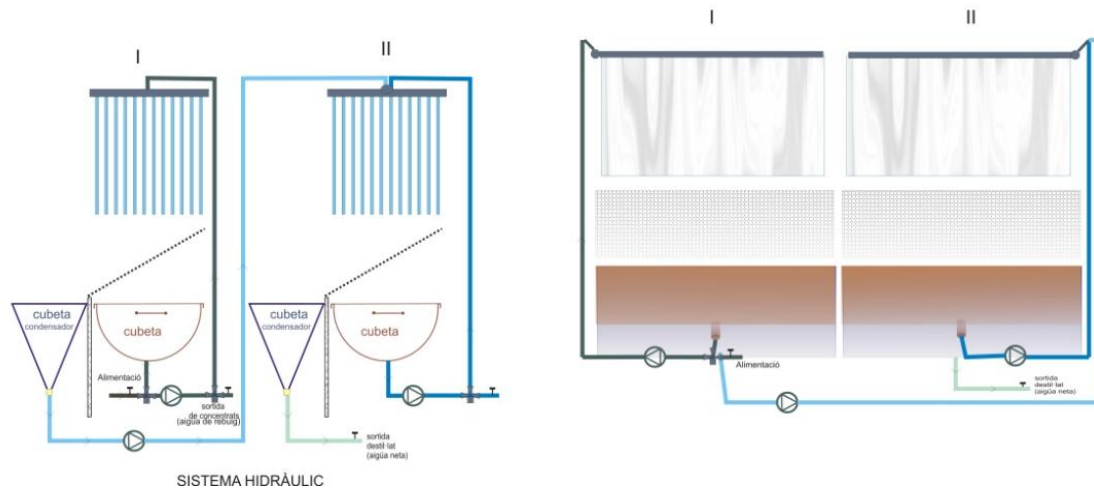


Figura 54. Sistema hidràulic. Elaboració pròpia

## 11.5 Croquis d'un crioconcentrador amb dos unitats de fred i sis plaques

Croquis per un sistema amb dos unitats de fred i 4+2 plaques.

La raó es veure quin rendiment es trauria, amb aquest model, amb dos unitats de fred i recollida del gel mitjançant un pla inclinat dins la mateixa cambra.

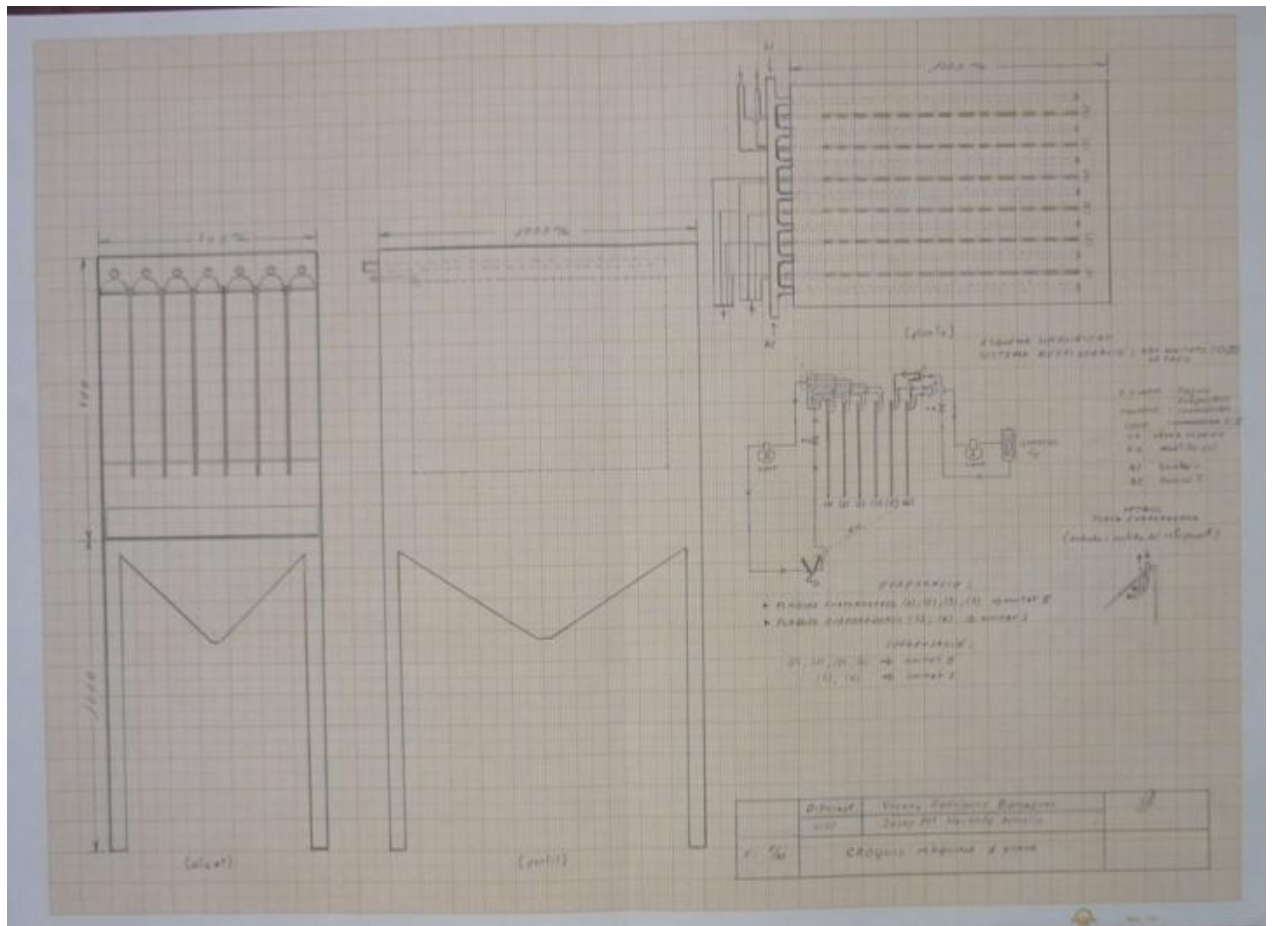


Figura 55 Croquis crioconcentrador. 2 unitats fred, 6 plaques. Elaboració pròpia





## Sector alimentari, proves experimentals

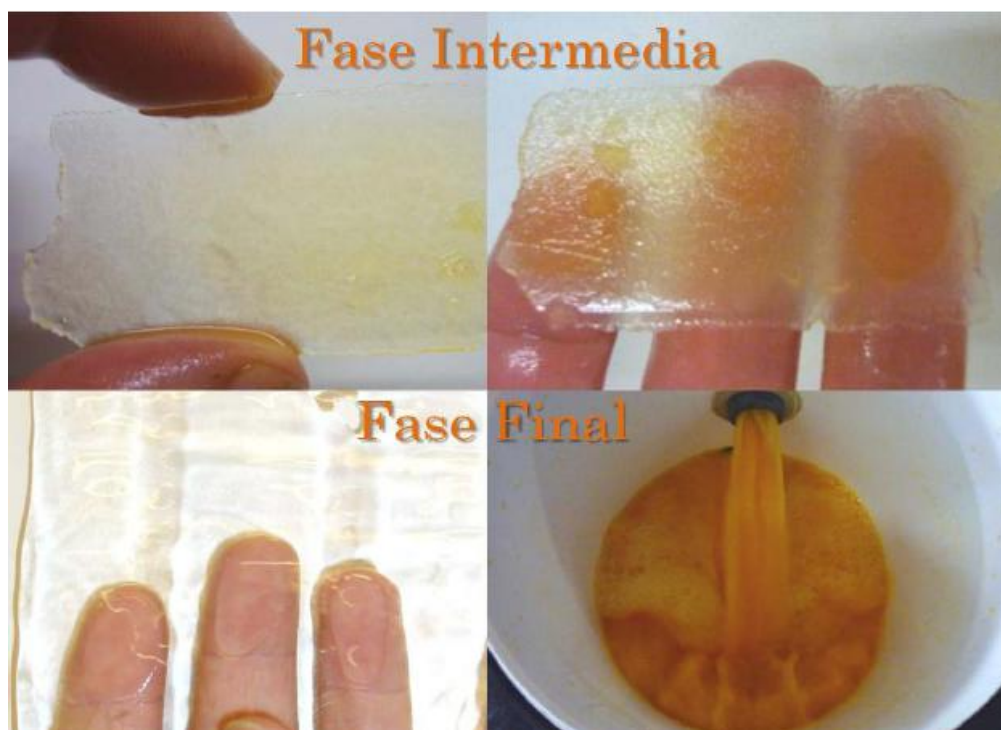
### 12 Proves amb suc de taronja

Es possible fer la concentració, mitjançant el crioconcentrador, de qualsevol suc, per mitjà d'aquest procés de refredament, aconseguint així que no es perdin les seves propietats i per tan mantenint el producte final sense alteracions.



*Figura 56. Concentrat de taronja. Font d'autor tesis.*

El sistema es dona a través de distintes fases de la mateixa crioconcentració fins que s'arribi al nivell de separació requerit del gel i concentrat, on es pugui comprovar que el suc concentrat tingui totes les propietats organolèptiques (palatabilitat, aromes, textura, olor ..) del suc obtingut directament de la fruita original.



*Figura 57. Fotos de cristalls de gel i concentrat de taronja. Font d'autor tesis.*

Com es mostra a les fotografies, a través del crioconcentrador, s'obté en la fase intermèdia un primer destil·lat y en la fase final, per un costat els cristalls de gel transparents (aigua gairebé pura) y per l'altre el concentrat de suc, amb la màxima qualitat

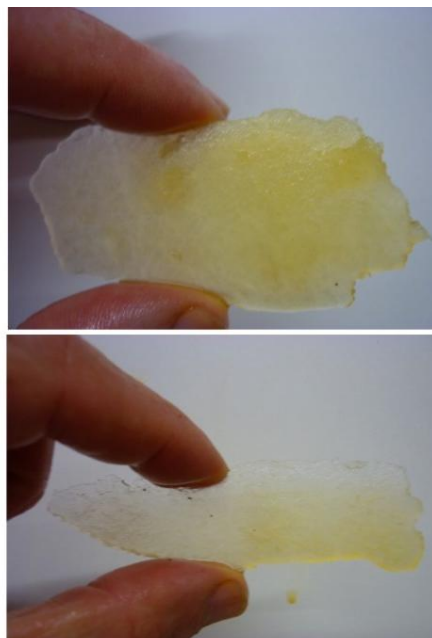
## 12.1 Fases de la crioconcentració en el suc de taronja

Fen les valoracions de les mostres que s'anaven obtenint, es va veure de que la major part de les vegades, s'obtenia un gel bicolor, és a dir, trams totalment transparent i altres amb franges de traces del suc. Analitzant els diferents fragments de gel i fent recollides, en diferents intervals de temps, es va veure que, malgrat que es variés la velocitat de caiguda, el temps de recollida marcava, en part, la qualitat. La primera capa que es formava era pràcticament transparent i a



mesura que es recirculava, ja més concentrat, s'ajuntava amb l'altre. De totes formes, la quantitat de solut retingut, en els cristalls de gel, no presentava aromes ni gust de fruita, el que feia pensar que les traces de suc que donaven color, contenien parts molt petites, estimat amb 1% (amb la mostra escollida).

*Figura 58. Gel amb traces de suc de taronja. Font d'autor tesis.*



*Figura 59. Fotos diverses de cristalls de gel amb traces de taronja. Font d'autor tesis.*

## 13 Prova de crioconcentració amb cafè

El procediment de concentrat del cafè una vegada recent fet, que se sol utilitzar-ne, és per destil·lació líquid vapor a temperatures entre 30 i 50°C, el que provoca que algunes de les seves propietats que provenen de substàncies volàtils es perdin i altres no volàtils es degenerin per caramel·lització, entre altres coses.



*Figura 60. Varietats de cafè*

Les màquines que fan concentrats de cafè i cafès solubles, deixen molt a desitjar, doncs fan que els mateixos quedin caramel·litzats i per tant amarguegin. Aquests preparats no tenen tot el conjunt d'aromes i sabor que s'han extret del gra de cafè.

El cas del cafè mereix un punt i apart, per la seva complexitat. Existeix tota una varietat. Segons diversos estudis, al cafè se li atorguen més de 800 volàtils (25 potents compostos volàtils) i 700 solubles, continguts en el complex cafè.

Amb el procés de refredament al voltant de 0°C de la crioconcentració, és possible obtenir un concentrat que conservi els aromes i sense perdre el sabor del cafè original.

El sistema es dona a través de diferents fases de la mateixa crioconcentració, fins que s'arribi al nivell de separació requerit del gel i concentrat de cafè, on es pugui comprovar que aquest tingui totes les propietats organolèptiques (palatabilitat, aromes, textura i olor del cafè obtingut en la màquina de cafè exprés original).

Es vol concentrar un cafè expresso (prèviament preparat amb cafetera exprés) per obtenir-lo, amb aquest mètode de crioconcentració, en forma d'una crema densa per una banda i l'aigua en forma de gel per l'altre. Aquest és la prova de concentrat que de moment es pot fer .

Què s'aconsegueix amb això?. Doncs una vegada tenir aquest concentrat, embassar-lo en càpsules i fer-lo fer servir en qualsevol lloc (o avions, trens, etc) només afegint l'aigua calenta mitjançant una cafetera estàndard de càpsules que l'injectaria l'aigua a la càpsula.

Per portar a terme l'experimentació, es prova amb el cafè, proporcionat per una empresa catalana.

### 13.1 Primera prova amb el crioconcentrador

A partir de 27 l de cafè crema expresso, acabats de fer amb una màquina professional, per veure, en situ, el procediment de concentració.

Es fa una primera prova de crioconcentració, que no acaba de donar el resultat esperat.

Observacions:

Hi ha poca quantitat de cafè per circular (el sistema necessita del ordre de 35 a 40 l, en el cas de líquids que per la seva naturalesa són formadors d'escuma, per tenir una bona columna de líquid a la entrada de la bomba i evitar l'efecte batedora). S'ha anat massa ràpid, el cafè estava molt calent (acabat de fer) el que provoca prolongar el temps de circulació innecessàriament; la temperatura del local era massa alta (estiu i sense AC), el que provocava que la màquina no pogués evaporar condensar bé, s'observa també que ha hagut un problema en el sistema de fred (s'ha perdut una mica de refrigerant, a causa d'un "microporo", que no es troba). Malgrat d'anar solucionant cada problema no s'obté un resultat satisfactori, s'observa que es forma bastant escuma, el que provoca una formació de gel irregular amb un destil·lat heterogeni. Els cristalls de gel contenen bastant cafè.

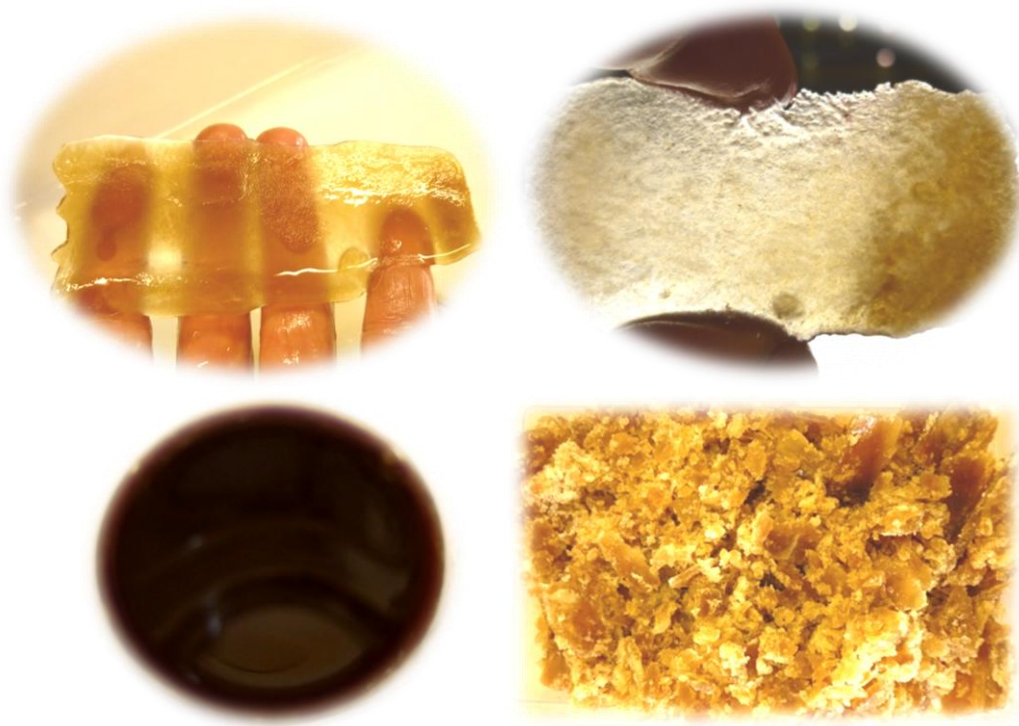
(Carrier 1999)

### 13.2 Segona prova amb el crioconcentrador, tractada amb antiespumant

S'intenta una segona prova de crioconcentració, minimitzant errors, i veiem que aquesta vegada el resultat és bastant satisfactori. Es veu que es va per bon camí.

Es parteix de 38 l de cafè expresso (aquesta vegada, fred) la temperatura del local millor controlada (s'afegeix un altre turbo ventilador) a més de fer una petita modificació en la part hidràulica, el sistema de fred funciona millor. S'utilitza molt poc antiespumant.

Així en la primera crioconcentració es treuen 7 Kg de glaç apareixen cristalls de gel força transparents (com es mostren a les fotografies). La formació d'escuma està més controlada.



*Figura 61. Fotos de cristalls de gel de cafè i concentrat, amb una primera crioconcentració.  
Font d'autor tesis.*

En el mateix crioconcentrador (després de dues passades) s'aconsegueix la separació del gel amb el seu millor nivell de transparència.



*Figura 62. Cafè, fases intermèdia i final dels cristalls de gel. Font d'autor tesis*



*Taula 1. Valors obtinguts 1ª prova cafè. Elaboració pròpia*

1ª prova cafè	pH	$\sigma$ [mS/cm]	TDS [g/l]	T [°]
original	5,24	8,38	5,37	18,9
concentrat	5,33	6,60	4,24	16,4
escuma	5,29	7,25	4,64	17,3

*Taula 2. Valors obtinguts 2ª prova cafè (elaboració pròpia)*

2ª prova cafè	pH	$\sigma$ [mS/cm]	TDS [g/l]	T [°]
original	5,24	8,38	5,37	18,9
concentrat	5,23	6,50	4,16	15,7
gel	6,51	1,08	0,69	15,0

Mesures obtingudes en l'experimentació del cafè. Elaboració pròpia.

Les mesures indicades ens indiquen les variacions de sòlids totals dissolts, que tenim en les proves, tant del gel com del concentrat. Al comparar els valors, entre proves i "entre passades" pel crioconcentrador, es veu si han perdut o no sòlids dissolts.

### 13.3 Proves del crioconcentrador amb cafè

#### 13.3.1 Prova dolenta

Obtenció de cristalls de gel amb contingut de cafè. Es poden observar interfases de solut, aigua i gasos, per no fer bé la crioconcentració.



Figura 63. Prova de cafè, amb el crioconcentrador, amb resultat negatiu. Font: autor tesis

#### 13.3.2 Prova bona

Crioconcentració ben feta on s'observa separació del gel i concentrat.

Cafè exprés. Cristalls de gel en 1<sup>a</sup> i 2<sup>a</sup> crioconcentració. Petites traces de cafè en la 1<sup>a</sup> crioconcentració. (Fetes amb varietats: aràbiga 60% i torrefacte 40%).

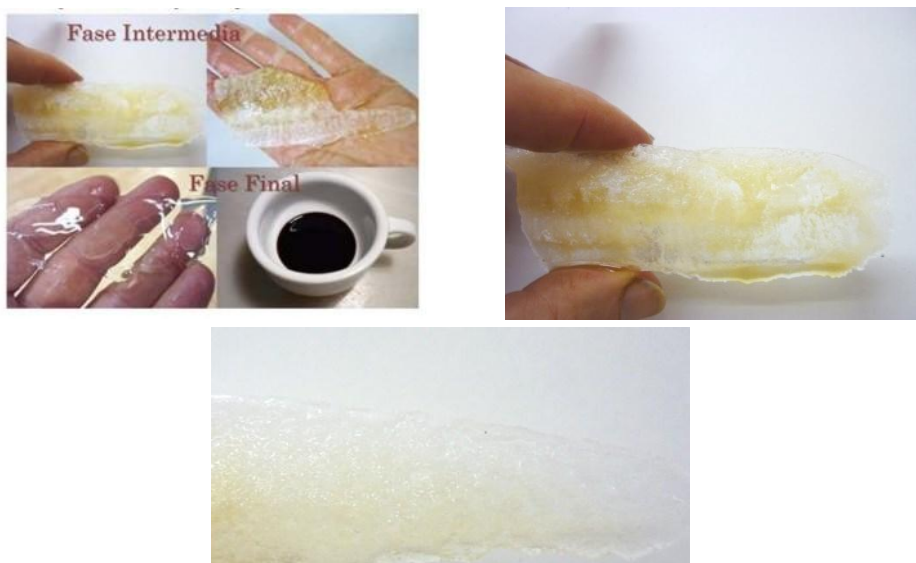
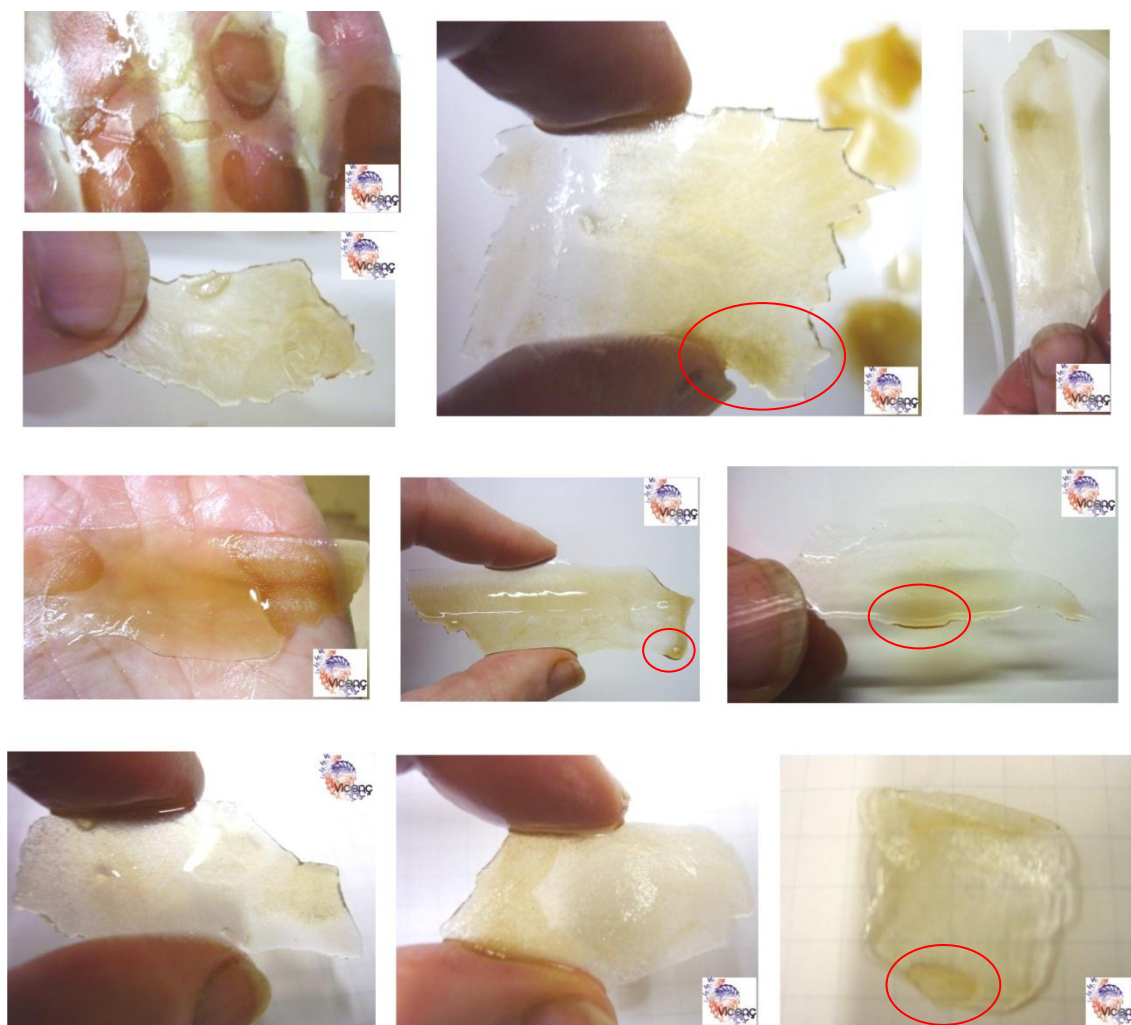


Figura 64. Prova de cafè, amb el crioconcentrador, amb resultat positiu. Font: autor tesis

Més proves de crioconcentració de cafè amb bons resultats, veient els cristalls de gel obtinguts en les fases de separació.

Els cristalls de gel de cafè es mostren tal qual han sortit del crioconcentrador. Es pot observar com goteja, la part que conté traces de cafè, que no s'ha adherit als cristalls d'aigua "pura". Si es renten els cristalls (amb forma de dutxa, per exemple) queden totalment transparents, el que demostra la separació correcta esperada.



*Figura 65. Més proves de cafè amb el crioconcentrador, de bons resultats, veient els cristalls de gel. Font: autor tesis*



## 14 Proves amb Vi. Obtenció de concentrat de Vi

Las proves que es van portar a terme, amb vi negre de collita anyal, van demostrar que es podia separar l'aigua continguda en el vi i per tant que aquest vi s'anava concentrant conservant les seves propietats.

Amb les fotografies es pot observar els cristalls de gel obtinguts amb una crioconcentració d'una etapa.



*Figura 66. Cristalls de gel del vi. Font d'autor*

La reducció de vi s'utilitza cada vegada més, tan a la cuina ràpida com a la tradicional. En segons quins plats que no poden requerir tan temps de cocció (com el peix) ens poden oferir una nova aplicació amb millor resultat.

En aquest cas, de líquids que contenen alcohol, el crioconcentrador ens fa el concentrat conservant l'alcohol, doncs el que fem es extreure l'aigua en forma de gel.

Altre utilització del concentrat de vi és en cosmètica (vini-cosmètic) cada dia més estesa .

En cosmètica s'estan introduint nous tractaments per la pell, emparant-se més en aquells que procedeixen de medis naturals. Hi han cremes, sabons, xampús, etc, procedents del vi.

## 14.1 Documentació gràfica de concentrat i gel de vi negre

S'ha experimentat amb una varietat de vi de taula, obtenint el seu concentrat i part de l'aigua, en forma de gel, en una primera crioconcentració.

Veiem algunes de les fotografies dels cristalls de gel de vi i el seu concentrat.

### Vi negre Falset de 15º:

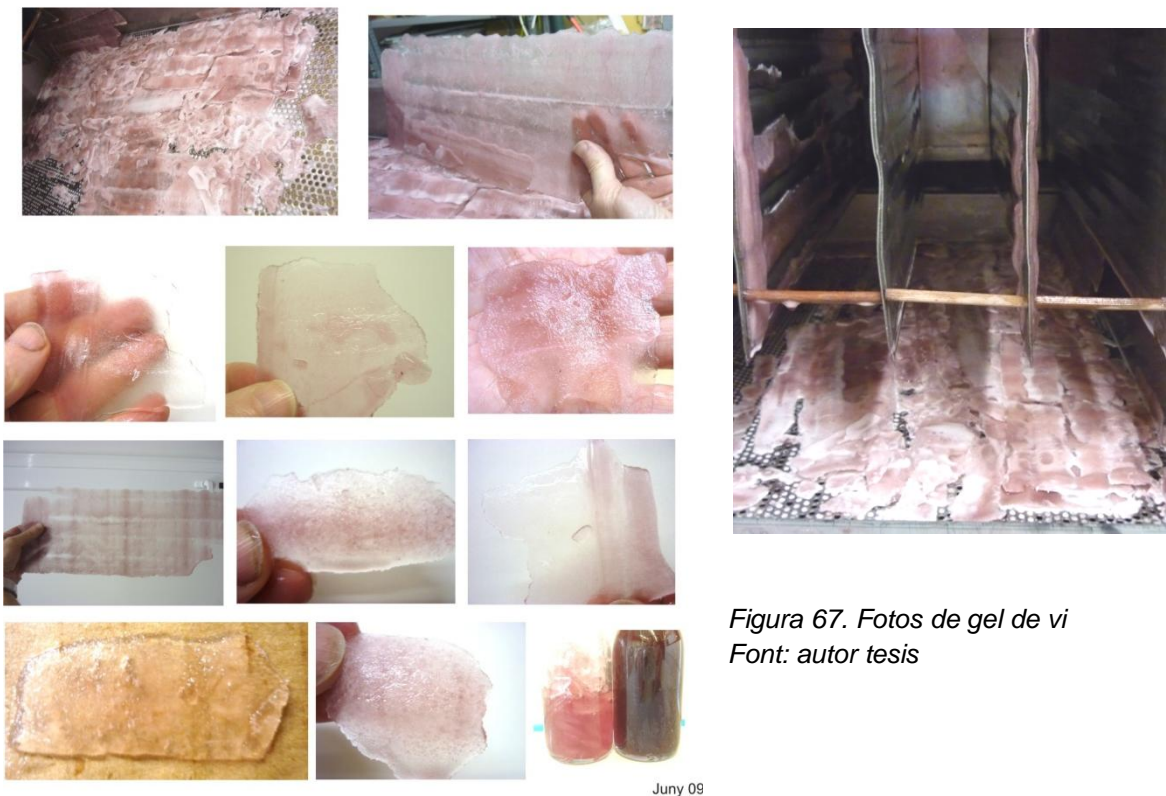


Figura 67. Fotos de gel de vi  
Font: autor tesis



Figura 68 Concentrat de vi.  
Font: autor tesis



## 15 Proves amb sèrum de llet

El sèrum de llet és la part líquida i transparent que s'obté després de fer quallar la llet. Normalment a partir de deu litres de llet de vaca es poden produir de 8 a 9 litres de sèrum de llet. Això implica una gran quantitat de producció de sèrum de llet per tractar.

El tractament amb el crioconcentrador, encara que força positiu en quant aconseguir la separació de gel i concentrat, per aquest procediment, només és factible per quantitats limitades de sèrum, degut a que es té que fer un mínim de dos crio concentracions i amb més temps, el que comporta més consum energètic.

Les proves presenten bon nivell de separació de cristalls de gel sense greixos en una segona crioconcentració.

A nivell industrial, degut a la quantitat de tones que es produeixen no és viable per la dimensió del equip que es té que fer i el consum energètic que això representa.



*Figura 69. Fotos de proves de sèrum de llet amb resultat positiu. Font: autor tesis*

## Sector industrial. Proves experimentals

### 16 Proves experimentals en el sector industrial

Un dels reptes que es tenia, era la de tractar líquids residuals de tota mena. S'han vist coses fetes de concentració (amb altres màquines diferents) en el sector alimentari, però en el sector industrial no es coneixen, amb aquest mètode que es proposa de tractament amb un crioconcentrador.

Muller i Sekoulov (1992) van treballar amb aigües residuals, amb el sistema de cristal·lització per pel·lícula descendent que difereix del crioconcentrador que aquí es presenta.

No quedava doncs que fer experimentació amb tot els tipus de dissolucions aquoses de tipus residual, que es poguessin tenir a l'abast.

Les DQO's, fora de límits permesos pel seu abocament sense tractament fa que es plantegi i se estudien noves solucions.

Amb la finalitat de poder depurar l'aigua amb continguts alts d'impureses es passa pel crioconcentrador, que permet concentrar l'efluent a tractar, aconseguint així separar l'aigua de les substàncies contingudes.

Es possible fer la concentració, mitjançant el crioconcentrador, de gaire bé qualsevol fluid aquos.

Els exemples que es presenten són casos reals d'alguns dels líquids residuals, crioconcentrats, amb la màquina segon prototip crioconcentrador.





## 17 Estudi de tractament d'aigües residuals per empresa cosmètica mitjançant el crioconcentrador

Una empresa multinacional (nom que es manté anònim per confidencialitat) mitjançant una enginyeria mediambiental, encarrega un disseny de crioconcentrador, com un sistema alternatiu al que tenen, d'evaporació al buit, per tractar el seus efluent residuals. Se li proposa un disseny de crioconcentrador fet a mida de les necessitats a tractar.

### 17.1 Prova de crioconcentració amb aigües residuals procedents d'una empresa multinacional de cosmètica

#### 17.2 Informe inicial

Es presenten set mostres a estudi i es realitzen les mesures de: temperatura, pH, conductivitat [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] i sòlids totals dissolts TDS, en [ $\text{mg}/\text{l}$ ].

S'observen diferències significatives respecte al percentatge de continguts residuals. La variabilitat observada fa pensar que el lloc o moment de captació no és el mateix.

Les DQO's, fora de límits permesos (veure punt A4.3) pel seu abocament sense tractament fa que es plantegi i se estudien solucions.

El procediment físic que s'ha portat a terme és mitjançant el crioconcentrador, amb la finalitat de poder separar l'aigua en forma de gel (amb moltes menys impureses) i reduir al mínim la part concentrada residual.

Amb les diferents mostres, s'han fet crioconcentracions, primer amb un pretractament bàsic per reduir l'acidesa i després crioconcentrar directament sense cap tractament (mostres M4 i M6).

*Bloc 1: paràmetres tractables a les EDAR amb impacte poc significatiu sobre els objectius de qualitat del medi receptor*

Paràmetres	Valor	Unitats	
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	40	$^{\circ}\text{C}$	
PH (interval)	6-10	pH	
MES (Matèries en suspensió)	750	$\text{mg}/\text{l}$	
DBO <sub>5</sub>	750	$\text{mg}/\text{l}$	O <sub>2</sub>
DQO	1.500	$\text{mg}/\text{l}$	O <sub>2</sub>
Olis i greixos	250	$\text{mg}/\text{l}$	
Clorurs	2.500	$\text{mg}/\text{l}$	Cl <sup>-</sup>
Conductivitat	6.000	$\mu\text{S}/\text{cm}$	
Diòxid de sofre	15	$\text{mg}/\text{l}$	SO <sub>2</sub>
Sulfats	1.000	$\text{mg}/\text{l}$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Sulfurs totals	1	$\text{mg}/\text{l}$	S <sup>2-</sup>
Sulfurs dissolts	0,3	$\text{mg}/\text{l}$	S <sup>2-</sup>
Fòsfor total	50	$\text{mg}/\text{l}$	P
Nitrats	100	$\text{mg}/\text{l}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Amoni	60	$\text{mg}/\text{l}$	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Nitrogen orgànic i amoniacal(1)	90	$\text{mg}/\text{l}$	N

Valors dels paràmetres per abocaments

S'ha intentat ponderar el cas més desfavorable amb un de mig, fent barreges, dins de la limitació que oferien la quantitat de mostres.

Del estudi de les diferents parts realitzades i els seus resultats es poden treure conclusions.

### 17.3 Exposició i dades de l'estudi

Condicions de partida de les tres primeres mostres:

Es fa una decantació, per treure les sorres i un primer tractament bàsic en les mostres M1, M2, M3, abans d'entrar a la màquina crioconcentrador, per reduir l'acidesa.

Malgrat la heterogeneïtat d'aquestes mostres es fan proves dels líquids, en el crioconcentrador

*Taula 3. Valors obtinguts de les mostres inicials (elaboració pròpia)*

Operació	Nº de mostra	Pes mostra [Kg]	pH original
Tractament bàsic	M1	25,20	3,5
Tractament bàsic	M2	22,94	3,5
Tractament bàsic	M3	26,25	4,5

(Data de recollida: Maig 2010)

Les mostres M4, M5, M6 i M7, decantades per eliminar sòlids, van al crioconcentrador sense cap tractament químic.

*Taula 4. Valors obtinguts de les mostres inicials decantades (elaboració pròpia)*

Operació	Nº de mostra	Pes mostra [Kg]	pH original
Sense tractament químic	M4	22,53	4,10
Sense tractament químic	M5	24,57	4,17
Sense tractament químic	M6	25,30	4,39
Sense tractament químic	M7	25,23	3,92
Sense tractament químic	<b>M4+M6</b>	<b>47,83</b>	<b>4,23</b>

(Data de recollida: Maig-Juny 2010)



*Taula 5. Continuació de valors obtinguts de les mostres inicials, decantades (elaboració pròpia)*

Nº de mostra	T [°C]	Conductivitat [µS/cm]	TDS [mg/l]
M4	23,5	953	609
M5	23,0	939	600
M6	23,8	1458	934
M7	23,7	1140	732
<b>M4+M6</b>	<b>23,6</b>	<b>1205</b>	<b>723</b>

En aquest treball només es mostren i comenten els resultats de la barreja M4+M6, per ser les més significatives.

## 17.4 Resultats de les mostres

Després de la 2<sup>a</sup> crioconcentració (segona passada pel crioconcentrador) s'obté:

*Taula 6. Resultats de la 2<sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia)*

Nº de mostra	T <sup>a</sup> [°C]	Pes de gel [Kg]	pH final
M4+M6 fase gel	0,1	28,06	7,20

*Taula 7. Continuació resultats de la 2<sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia)*

Nº de mostra	Conductivitat [µS/cm]	TDS [mg/l]	M.O. (DQO) [ppm]
<b>M4+M6 fase gel</b>	<b>35,6</b>	<b>22,3</b>	<b>27</b>

S'ha aconseguit passar d'un pH de 4,23 a un pH de 7,20; paràmetre que també indica la depuració de l'agua residual.

Respecte a la Demanda Química de Oxigen (DQO) que es altre dels paràmetres de control, s'ha passat d'una DQO mostra original de 27.500 ppm (degut a les sorres i al sòlids en suspensió, continguts) a 27 ppm (fase gel a la sortida del crioconcentrador)

Anàlisis de DQO en ppm, fet per laboratoris Stenco.

## 17.5 Documentació Gràfica

### Mostres (M4+M6)



Figura 70. Fotos cristalls d'aigua (2<sup>a</sup> crioconcentració, mostra M4+M6) Font: autor tesis



Figura 71. Fotos concentrat d'aigua (2<sup>a</sup> crioconcentració, mostra M4+M6) Font: autor tesis

## 17.6 Documentació gràfica en les mostres d'aigües residuals de l'Empresa Cosmètica

Amb la documentació gràfica que s'adjunta es pot observar la diferencia entre la 1<sup>a</sup> i 2<sup>a</sup> crioconcentració, fixant-se en la transparència dels cristalls de gel.



*Figura 72. Fotos 1<sup>a</sup> crioconcentració Empresa Cosmètica. Font:autor tesis*



MILLORES EN UN CRIOCONCENTRADOR PER PLAQUES DE PEL·LÍCULA DESCENDENT.  
DISSENY DE NOUS PROTOTIPS PER LÍQUIDS INDUSTRIALS I RESIDUALS

Es pot veure la diferència que hi ha amb l'anterior mostra fotogràfica.

Fins hi tot amb el gruix de gel, s'aprecia la diferencia.



Figura 73. Fotos 2<sup>a</sup> crioconcentració Empresa Cosmètica. Font: autor tesis

## 17.7 Descripció i pressupost, del crioconcentrador. Empresa cosmètica

A continuació s'exposa una breu descripció dels components i pressupost del disseny del crioconcentrador.

Estructura i components pel crioconcentrador de dos etapes.

## 17.8 Descripció general

Màquina Crioconcentrador de 2 etapes, construïda totalment en acer inoxidable AISI 304. Està formada per un xassís y una estructura robusta de acer laminat, amb paret doble de xapa amb aïllament per a garantir un aïllament òptim del equip.

### 17.8.1 Dimensions i característiques generals

Alçada total:	2.800 mm.
Amplada de la base:	1.300 mm.
Amplada superior:	790 mm
Longitud total:	3.240 mm.
Subjecció:	6 peus regulables en alçada
Aïllament:	50 mm

### 17.8.2 Materials de construcció

Tot amb acer inoxidable AISI 304 (18%Cr-8%Ni).

#### Estructura i xassís

xassís de la base construïda en perfil laminat acer inoxidable AISI 304 80x80x3,0 mm y xassís estructural construït també en perfil laminat 80x40x2,0 mm.

Gruixos recobriments exterior interior: 1,5 mm.

Acabat material: 2B protegit.

**Aïllament:** 50 mm gruix.

### 17.8.3 Equipaments i Accessoris

- 2 Cubetes de condensats, construïdes en acer inoxidable AISI 304 per la recollida del producte net.
- 2 Cubetes de concentrats, construïdes en acer inoxidable AISI 304 per la recollida del producte concentrat.
- 2 bescanviadors de calor construïdes en acer inoxidable AISI 316 amb les connexions necessaris.
- 2 xapes perforades en acer inoxidable AISI 304.

### 17.8.4 Pressupost per la màquina de crioconcentració en 2 etapes

• Estructura i components màquina	40.500,00 €
• Components hidràulics Bombes, tubs colzes, elem. subjec., material divers	5.050,00 €
• Components frigorífics	18.640,00 €
• Aïllaments i peces diverses	2.120,00 €
• Instal. i components elèctrics	3.450,00 €
• Complements i mà d'obra	5.030,00 €
• Enginyeria	6.200,00 €
Total:	80.990,00 €

### 17.8.5 Components i serveis pressupostats

#### Inclòs:

Muntatge i posta en marxa de l'equip de concentració i frigorífic.

### 17.8.6 Components i serveis no pressupostats

#### Exclòs

- a. Unitat de Pretractament.
- b. Líneas i punts d'alimentació i rebuig.
- c. Escomeses elèctriques.
- d. Connexió a DOMÒTICA de la fàbrica.
- e. Manteniment.
- f. IVA i altres impostos.

Transports muntatges i posta en marxa general, en fàbrica .

Data pressupost: 1 de Setembre de 2010

## 17.9 Conclusió al primer informe

En vista del resultat obtingut amb les diferents mostres, fetes amb la màquina prototip II, crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent (es va entregar una mostra del aigua depurada, fins un DQO de 27mg/l) i amb el vist i plau de les parts interessades, demanen un pressupost orientatiu, del que costaria fer una màquina crioconcentradora per arribar a tractar 12Tn/dia d'efluents residuals procedents de la fabricació de principi actiu cosmètic, com alternativa a sistemes d'evaporació al buit.

Per l'estudi, disseny i elaboració d'un primer pressupost que fixi la construcció de la màquina, es contacta amb empreses que puguin fabricar i pressupostar, tan les peces estructurals, com tots els elements constituents.

## 17.10 Disseny de la planta pilot

L'objectiu per tractar els líquids residuals, és dissenyar una PLANTA PILOT constituïda per un sistema de captació i pretractament dels efluents residuals i un crioconcentrador capaç de crioconcentrar aquesta aigua residual obtenint per una part, un residu concentrat, i per l'altre part una aigua que pot ser reciclada per ser utilitzada en diferents usos, o bé abocada per no interessar en el moment. En tots els casos la DQO està molt per sota dels límits demanats d'abocament.

Dades de partida:

Cabal: 12.000 l/dia

DQO:  $<< 125 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  (límit permès per abocar. Veure annex)

De inici ja se sap que el sistema funciona bé, amb els resultats que es tenen:

DQO <sub>mostra original per tractar</sub> : 27.500 mg/l

DQO <sub>mostra tractada</sub>: 27 mg/l

## 17.11 Equips e Instal·lacions

Un primer disseny d'una màquina crioconcentradora amb dues etapes, del que es mostra un esquema, podria fer front a les condicions demanades.

Es de preveure una decantació i pretractament del aigua residual abans d'entrar en la destil·ladora, necessari per un ple rendiment, un manteniment menor i una major durabilitat.

## 17.12 Pretractament

Degut al contingut de certes matèries sòlides (sorres) que presenten aquests efluents residuals, és necessari fer un "prefiltratge" i posterior neutralització si es vol aconseguir un resultat més eficient tan en rendiment com en longevitat dels materials.

L'unitat de pretractament consistiria en fer:



- Una mínima decantació i filtració, lo suficient perquè l'entrada de l'aigua residual sigui homogènia i uniforme.
- Ajustament del pH (per exemple, amb sosa) per neutralitzar els efluent residuals àcids que es presenten per tal de combatre els efectes de corrosió que podrien fer malbé els elements metàl·lics (inox. inclòs) de les bombes i del propi crioconcentrador (evaporadors - condensadors).

### 17.13 Sistema de crioconcentració

Amb un sistema de crioconcentració es pot aconseguir:

- Per una part, un fluid (aigua en aquest cas) amb poc o gens contingut de soluts. L'aigua obtinguda pot ser reutilitzable. El grau de puresa ve determinat pel nombre d'etapes que es vol incloure (2 en aquest cas).
- Per l'altre, el concentrat adient en cada cas. S'ha de pensar però, que destí té el concentrat, si interessa concentrar més (més consum energètic) o menys perquè es rebutja.

(Es podria pensar, fins i tot, d'assecar el concentrat i donar-li un destí (adob, per exemple)

(És viable aconseguir una concentració dels efluent residuals de 80 ó 90 %)

### 17.14 Crioconcentrador proposat

Segons la demanda es dissenya un crioconcentrador per poder tractar les 12 Tn/dia d'efluent residuals, que prèviament han passat per la fase de pretractament.

#### 17.14.1 Especificacions tècniques de disseny

- Cabal a tractar: 600 l/h
- Potència [KW]: 150 kW<sub>f</sub> (kW de fred)
- COP:  $\geq 5$
- Potència absorbida [kW]:  $\leq 30$  kW<sub>e</sub> (kW elèctrics)
- Consum [kWh/l]:  $\leq 0,05$  kWh /l

- Pressió de treball (relativa):
  - En condicions (1):  $P_{atm}$
  - En condicions (2):  $\pm 0,02$  bar

Mòdul - bateria, dins de la cambra (ajustada per petites sobrepressions) necessari per les condicions (2). (En fase de disseny)

Condicions (1): Efluent residual a tractar “sense escuma”

Condicions (2): Efluent residual a tractar “amb formació d’escuma”

### 17.14.2 Esquema i dimensions del crioconcentrador

Esquema del crioconcentrador, de 2 etapes.

**1er disseny:**

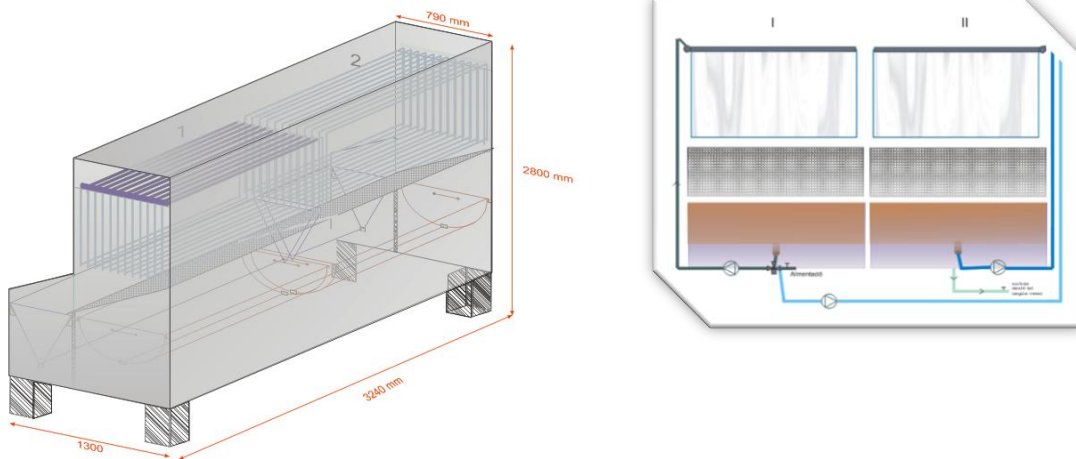
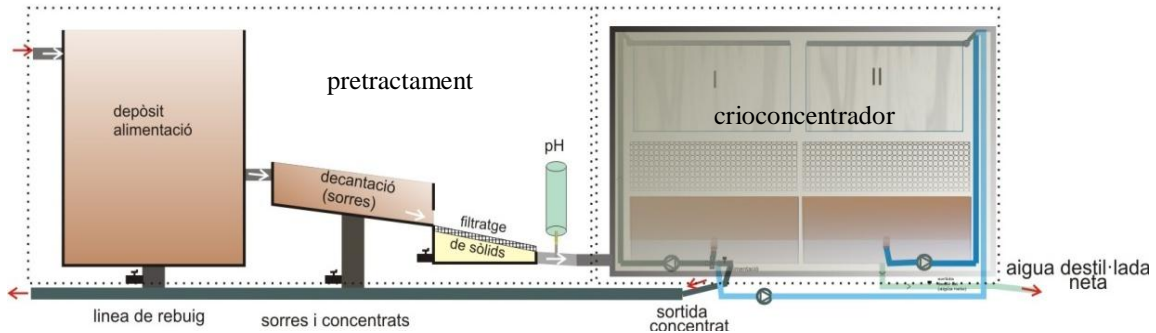


Figura 74. Esquema del crioconcentrador, en 2 etapes. Elaboració pròpia

### 17.14.3 Esquema simplificat de la planta

Esquema modular del que podria ser la planta de tractament:



*Figura 75 Esquema modular del que podria ser la planta de tractament. Elaboració pròpia*

Esquema orientatiu sense dimensions.

L'unitat de pretractament es tindria que dissenyar.

### 17.14.4 Pros i Contres del Sistema

S'exposen els pros i contres d'aquest disseny

#### 17.14.4.1 Avantatges d'aquest sistema

Amb aquest sistema de crioconcentrador, es pot aconseguir “aigua a mida” segons les necessitats del moment. Ja en el pas de la primera etapa (amb efluents concrets) la quantitat de DQO present permet abocar-la sense passar per cap EDAR.

El pretractament és més senzill i menys costós (no fa falta passar per tractaments amb carbó actiu) degut a que l'exigència a l'entrada de la destil·ladora és menor i la sortida del destil·lat és força bo.

Així doncs es tindria com productes a utilitzar en aquesta fase de pretractament:

- La sosa càustica (per neutralitzar el pH). Recomanable.
- Un antiespumant en alguns dels efluents. Recomanable.

Nota:

En les proves que es van fer sense cap tractament, ja es va veure que es passava d'una aigua amb un pH de 4,23 (vegis taula adjunta) i s'obtenia un gel amb un pH de 7,2.

Ara bé, es recomanable de fer el tractament previ, doncs els materials (acers, bombes, etc) patiran, a la llarga degut a les corrosions.

En definitiva **s'ha de valorar:**

- La senzillesa i efectivitat de la planta.
- Preu de tot el sistema molt més baix.
- L'energia consumida està molt per sota comparada amb altres equips.
- El manteniment és més senzill i econòmic.
- DQO sense EDAR ni pretractaments secundaris.
- Dimensions de la planta més reduïdes.
- L'inversió s'amortitza abans.

#### 17.14.4.2 Inconvenients del sistema

Aquest sistema es té que fer i dimensionar “a mida segons demanda” per aquests cabals grans.

## 18 Mètodes i resultats que l'enginyeria mediambiental va estudiar

### 18.1 Ultrafiltració i Nanofiltració

#### Inconvenients per la seva utilització en les aigües residuals de l'empresa de cosmètica

- DQO de l'aigua residual poc constant
- Temps mig de vida de les membranes i costos en cas de necessitat de reposició.
- Tractament de rebuig de la microfiltració.

#### Proba pilot de Micro filtració en Empresa

DQO entrada = 15.300 mg O<sub>2</sub>/L

DQO sortida = 15.300 mg O<sub>2</sub>/L

No se aprecia una disminució de la DQO

### 18.2 MBR

Aquest tractament combina un procés de depuració biològica convencional amb filtració per membrana.

#### Inconvenients per la seva utilització en les aigües de l'Empresa de Cosmètica

Per la utilització de esta tecnologia necessita que la DQO sigui biodegradable; les aigües residuals d'aquesta empresa són poc biodegradables

(Dels resultats de l'informe)

DQO total 9.300 mg O<sub>2</sub>/L

DBO 1.050 mg O<sub>2</sub>/L

- Necessitat d'espai
- Elevat cost de manteniment ja que al tractar-se de matèria viva requereix mantenir-se durant parades i vacances
- Dificultat de operació per embrutiment de les membranes

## 18.3 Sistemes de evaporació

Tecnologia concentrativa que per evaporació de l'abocament aconsegueix depurar les aigües residuals.

Bomba de calor cost energètic : 0,15 kWh/L

Termo compressió cost energètic: 0,05 kWh/L

### 18.3.1 Avantatges

- Equip compacte
- Manteniment senzill i barat

### 18.3.2 Inconvenients

- Cost de gestió del rebuig
- Cost inicial considerable
- Elevat consum energètic.

S'ha descartat el sistema de termocompressor per la probabilitat de que espro dugui corrosió del metall per acció del gas a un pH àcid.

### 18.3.3 Proves realitzades durant la prova pilot

“Stripping” en un depòsit amb l'aigua depurada per l'evaporador i amb l'aigua d'entrada amb la finalitat d'evacuar los COV's (compostos orgànics volàtils)

#### 18.3.3.1 Resultats prova pilot amb evaporador

Paràmetres crítics

Límits d'abocament

DQO (mg O<sub>2</sub>/L) 3.000 1.500

pH 5,6 6 -10

Els altres paràmetres compleixen amb els paràmetres d'abocament.

## 18.4 Tecnologia de segona fase

Següent pas:

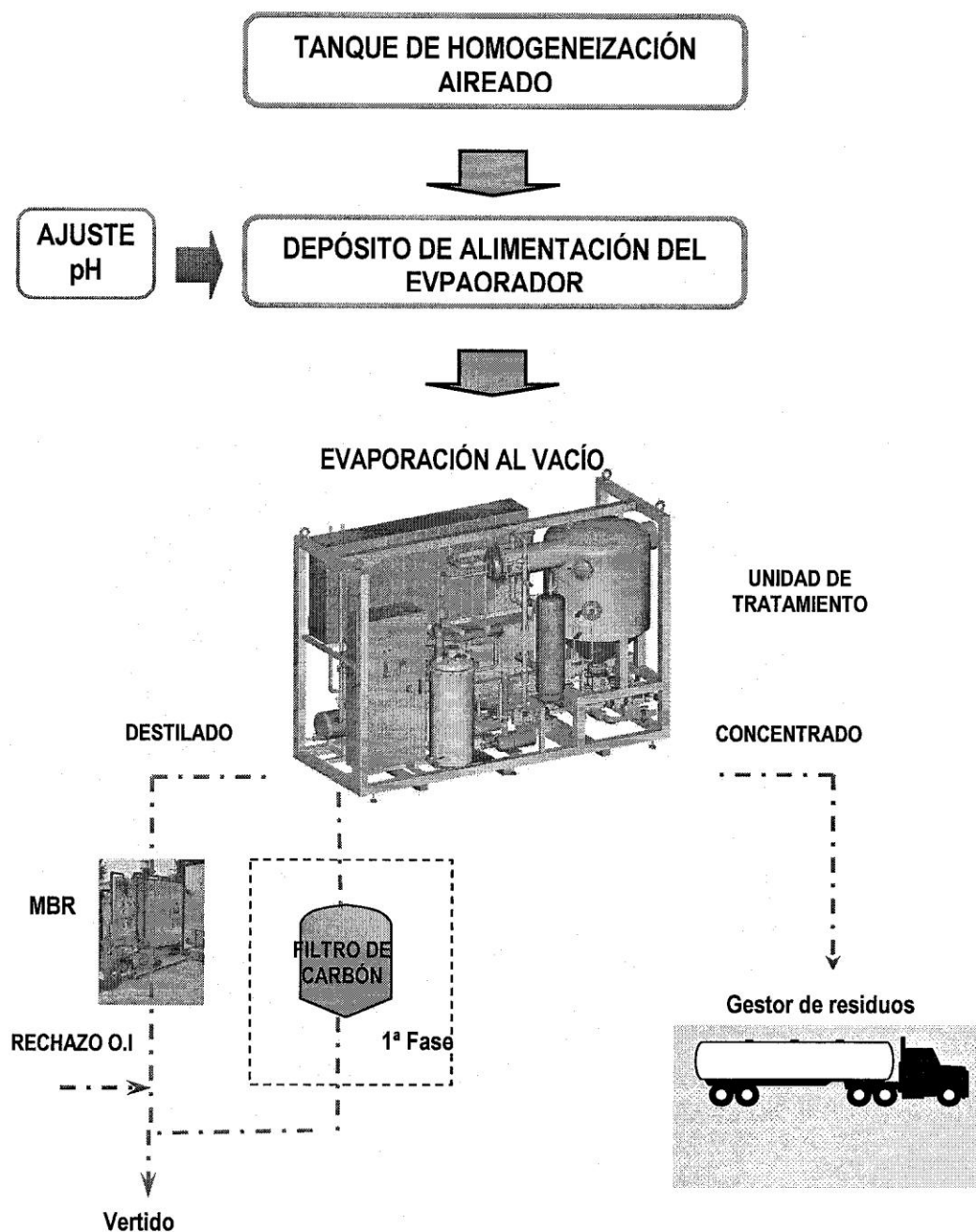
DILUCIÓ

CARBÓ ACTIU

MBR

## 18.5 Sistema d'evaporació al buit per tractar els efluents residuals de l'Empresa Cosmètica.

La enginyeria mediambiental planteja, per tractar els efluents residuals de la Cosmètica, el següent tractament, esquematitzat en el diagrama de flux:

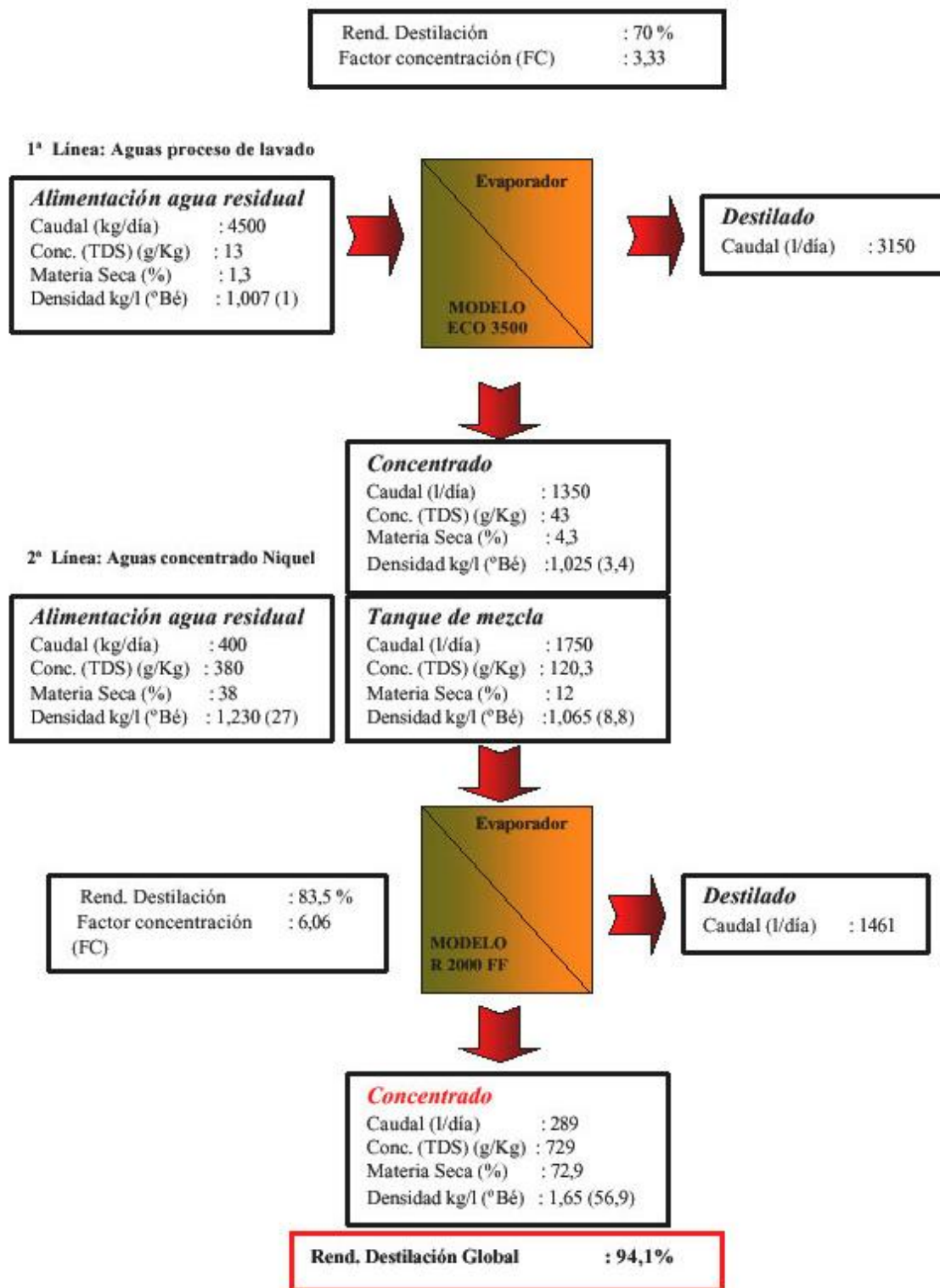


(Emeco 2010)

Figura 76. Evaporació al buit Font EMECO



**BALANCE DE MATERIA- Primera alternativa: Alta concentración R 2000 FF**



(Emeco 2015)

Figura 77. Balanç de matèria. Font: EMECO



## 19 Estudi de tractament d'aigües residuals per empresa de cava, mitjançant el crioconcentrador

D'una empresa catalana de cava, es va sotmetre una mostra d'aigua residual, amb diferents contingut de sòlids dissolts, en el crioconcentrador (sense fer cap tractament químic) i es va veure que s'havia reduït el 92 % de sòlids dissolts. També l'acidesa s'havia neutralitzat, i tot això en una única etapa.

### 19.1 Mostra procedent d'empresa de cava

Analitzant la mostra d'aigües residuals, es veu que té un pH moderat i que es pot decantar directament en el crioconcentrador sense fer tractaments.

Dades de la 1<sup>a</sup> crioconcentració per la mostra. Sense cap tractament químic.

*Taula 8. Valors obtinguts de la mostra inicial (elaboració pròpia)*

Operació	Nº de mostra	Pes mostra [Kg]	pH original
Sense tractament químic	M1	50	6,7

*Taula 9. Continuació valors obtinguts de les mostres inicials (elaboració pròpia)*

Nº de muestra	Tª [°C]	Conductividad [µS/cm]	TDS [mg/l]
M1	21	2470	1582

### 19.1.1 Resultats de les mostres d'aigua residual de la empresa de cava

Taula 10. Resultats de la 1<sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia)

Nº de mostra	T <sup>a</sup> [°C]	Conductivitat [µS/cm]	TDS [mg/l]	pH
M1, fase gel	21	197,6	<b>126</b>	<b>7,02</b>

En aquest cas, amb una única etapa de crioconcentració, s'ha aconseguit passar d'un pH de 6,7 a un pH de 7,02, indicador de bona depuració.

En la 1<sup>a</sup> crioconcentració s'han reduït els: TDS= 1.582 mg/l a TDS=126 mg/l.



Figura 78. Fotografies del gel i del concentrat obtingut. Font autor tesis

En aquest cas els resultats són molt bons en un 1<sup>er</sup> criconcentrat .

## 20 Estudi de tractament d'aigües residuals per empresa avícola, amb el crioconcentrador

D'una empresa avícola, es va sotmetre uns purins, amb fort olor i contingut dens de sòlids dissolts, al crioconcentrador (sense fer cap tractament químic) i es va veure que es podia anant concentrant a voluntat.

### 20.1 Mostra procedent d'empresa avícola

Es van fer proves amb el crioconcentrador, de dues mostres diferents (anomenades: MA-0311 i MA 2-0511). De la primera mostra només es va fer una sola etapa per veure el comportament i anàlisi de paràmetres. La segona mostra es va fer en etapes de la mateixa crioconcentració, doncs els interessava el concentrat que és el que tenia valor.

Els resultats i fotografies que s'exposen a continuació, mostren l'assaig.

**Mostra: MA-0311** ("purins d'aus"). Procedent de: Empresa: avícola.

Resultats de la 1<sup>a</sup> crioconcentració per la mostra MA-0311 ("purins d'aus"). Sense cap tractament químic.

*Taula 11. Resultats de la 1<sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia)*

Operació Mostra MA-0311	T <sup>a</sup> [°C]	pH (àcid)	Conductivitat [μS/cm]	TDS [mg/l]
Purins (original)	21	3,5	11.640	<b>7.450</b>
1 <sup>a</sup> crioconcentració gel	21	4,5	2.060	<b>1.319</b>

En la 1<sup>a</sup> crioconcentració, s'han reduït els: TDS= 7.450 mg/l a TDS=1.319 mg/l



*Figura 79. Fotografies del gel i del concentrat obtingut, MA-0311. Font: autor tesis*

**Mostra MA2-0511:** ("CONCENTRAT RESIDUAL"). Empresa avícola.

### 20.1.1 Resultats de la 1<sup>a</sup> crioconcentració

**Sense cap tractament químic. Reducció fins un 30%**

*Taula 12. Resultats de la mostra, amb un 30% de reducció (elaboració pròpia)*

Operació	T <sup>a</sup>	pH	Conductivitat	TDS
Mostra MA2-0511	[°C]	(àcid)	[μS/cm]	[mg/l]
Purins (original)	18,9	3,33	3030	1.930
1 <sup>a</sup> Fase gel	3,8	3,35	721	461
1 <sup>a</sup> Fase concentrat	9	3,34	3450	2.210

En la 1<sup>a</sup> crioconcentració s'han reduït els: TDS = 1.930 mg/l a TDS= 461 mg/l en la fase gel.  
El concentrat a passat a TDS = 2.210 mg/l

### 20.1.2 Resultat de la 2<sup>a</sup> crioconcentració

**Sense cap tractament químic. Reducció fins el 64%**

*Taula 13. Resultats de la mostra en 2<sup>a</sup> crioconcentració, 64% de reducció (elaboració pròpia)*

Operació	T <sup>a</sup>	pH	Conductivitat	TDS
Mostra MA2-0511	[°C]	(àcid)	[μS/cm]	[mg/l]
2 <sup>a</sup> Fase gel	2,5	3,43	168	108
2 <sup>a</sup> Fase concentrat	12,3	3,37	4.250	2.720

En la 2<sup>a</sup> crioconcentració s'han reduït els: TDS = 461 mg/l a TDS= 108 mg/l.  
El concentrat a passat a TDS = 2.720 mg/l



*Figura 80. Fotografies del gel. Font: autor tesis*

## 21 Estudi i tractament de purins de granja en crioconcentrador

El problema creixent del gran volum d'efluents procedents de granges sense una solució adequada de sortida, fa que es plantegi i se estudien noves solucions.

El sistema de crioconcentració permet concentrar l'efluent a tractar, aconseguint separar l'aigua de les substàncies que conté.

En el cas concret dels purins, el que es faria és el següent:

- Un FILTRATGE, per separar les parts sòlides.  
Les matèries sòlides i en suspensió que contenen els purins quedarien així retingudes.
- Una CRIOCONCENTRACIÓ.  
El procediment físic de crioconcentració, permet reduir els purins concentrant-los .  
Es pot fer amb una sola etapa o en varies segons el grau de concentració que es vol, així es pot anant reduint al mínim la part concentrada residual.

### 21.1 Proves de purins de granja mitjançant crioconcentració

Mostra. Laboratori de Termodinàmica. ETSEIB (UPC)

- Procedència de la mostra: Comarca d'Osona
- Operacions prèvies de filtratge.
- Procediment: crioconcentrador. Sense cap tractament químic.

Depenen de l'ús d'aquesta fase gel, obtingut en el crioconcentrador ("aigua aprofitable") es faria una segona etapa de crioconcentració per obtenir un gel més net.

Ara bé:

- De la "fase gel", ja es té un aigua que pot ser vàlida, per exemple, per reg.

Si es fes-hi una segona crioconcentració ("2ª etapa") s'obtingria un aigua reciclada més neta per un ús més acurat (neteja, rentats, etc).

- De la fase concentrada es té d'entrada, dos camins:

- Fer un concentrat en fase líquida, per tenir un producte concentrat (per exemple d'adob).
- Assecar aquest concentrat fins una fase sòlida en que es decidiria si es vol:
  - Per distribuir adob en sec.
  - Per combustible, cremant-lo.

### 21.1.1 Proves amb purins de granja, en crioconcentració

Es van obtenir diferents crioconcentrats, tant de mostres de purins de porc com de purins de vaca; molt semblants entre elles, en quan als resultats de la crioconcentració.

També es va observar, que aquelles mostres de purins que contenien petites partícules sòlides (de diferent densitat) no retingudes en el filtratge, al hora de crioconcentrar-les van quedar retingudes en la fase gel, com espurnes

Conclusió: es té que fer un bon filtratge abans de passar a crioconcentrar.

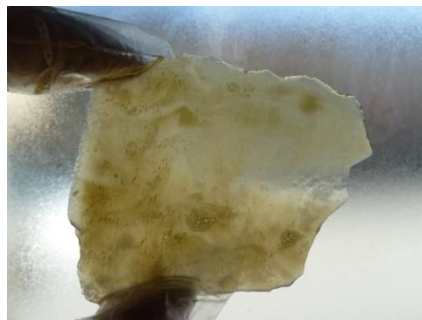


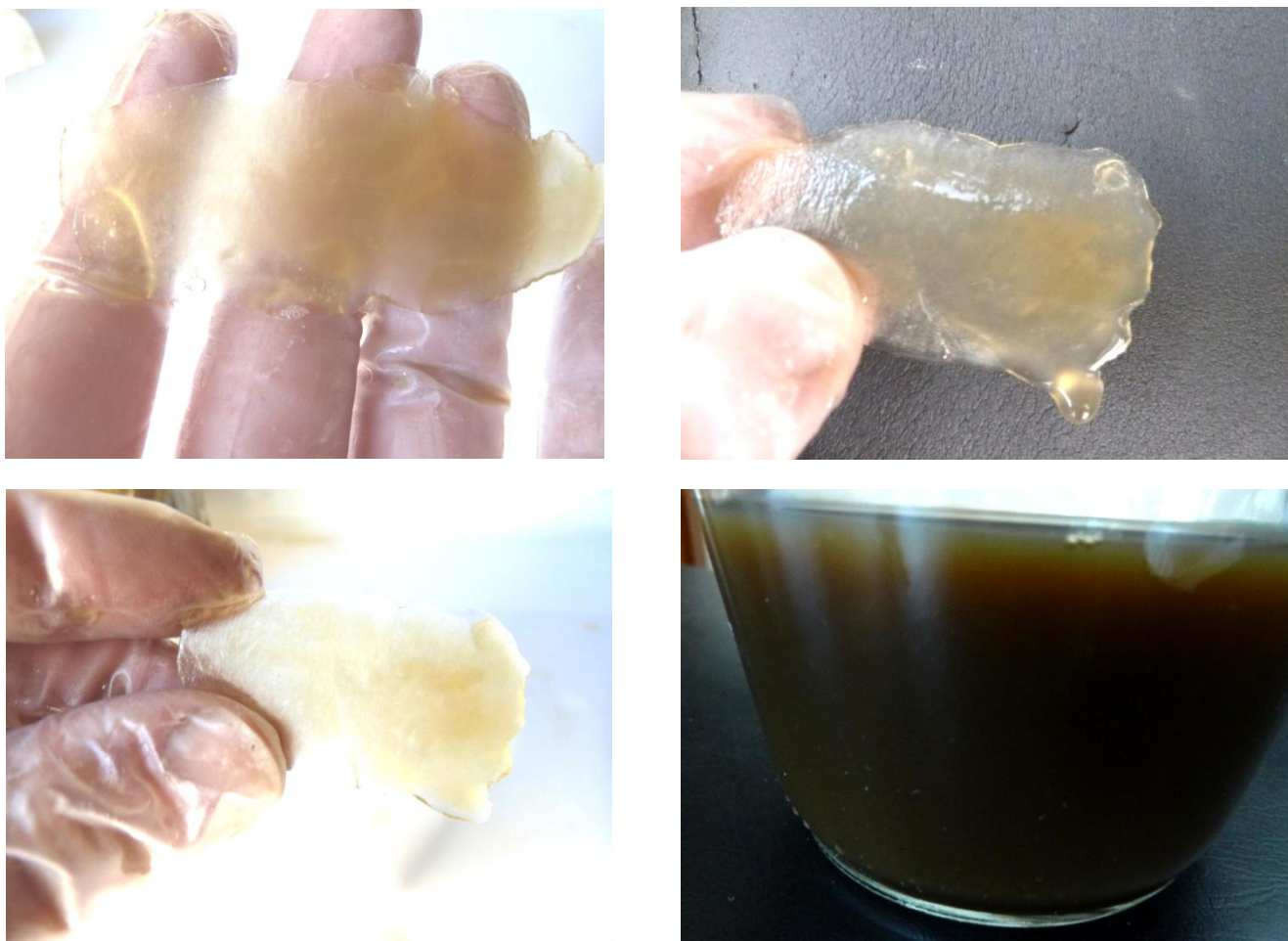
Figura 81. Fotografies del gel amb punts sòlids font: autor tesis

Taula 14. Resultats de la mostra de purins de vaca (elaboració pròpia)

Operació Mostra purín vaca	T <sup>a</sup> [°C]	pH (àcid)	Conductivitat [µS/cm]	TDS [mg/l]
Aigua en 1 <sup>a</sup> fase gel	21.6	8,46	524	336
1 <sup>a</sup> Fase concentrat	22	8,38	1930	1235
sòlid	20,3	8,82	920	589



**Mostra fotogràfica en una 1<sup>a</sup> crioconcentració:**



*Figura 82. Fotografies del gel i del concentrat obtingut, font: autor tesis*

El tenir que fer el filtratge dels purins, va ser una dificultat més, afegida al olor.

D'aquesta part filtrada, d'aspecte gelatinosa i amb un fort olor, es va assecar, en una primera etapa, i posteriorment es van fer proves de combustió. Com ja es preveia la part sòlida crema, amb un poder calorífic superior al de la biomassa forestal.



*Figura 83. Fases de purins de porc i vaca. Prova de combustió. font: autor tesis*



## 22 Estudi i tractament de lixiviats en crioconcentrador

Es coneix com lixiviat al residu líquid, més o menys dens, que queda després del premsat dels residus sòlids o bé degut a la filtració d'aquests. Contenen tot tipus de productes absorbits i de descomposició dels residus sòlids. Són altament contaminants per la càrrega que porten dissolta i la que arrossegueu .

Hi ha un gran volum de lixiviat procedent de les diferents plantes de tractament, sense una solució adequada de sortida (estan en vales per tal que es vagi evaporant l'aigua continguda, fins l'obtenció d'un fang, per tractar-lo o no, com sòlid). Amb el que aquest problema comporta (de tractament, d'espai, de contaminació, etc) s'ha plantejat de fer proves amb el crioconcentrador, per tal de reduir-lo per crioconcentració. A més, l'objectiu és obtenir un destil·lat (aigua neta) per reutilitzar-la per altres menesters.

El sistema de crioconcentració permet concentrar el lixiviat, aconseguint separar l'aigua de les substàncies que conté.

En el cas concret del lixiviat, procedent de la planta de Centelles, el que es fa és el següent:

- El FILTRATGE, per separar les parts sòlides.  
Les poques matèries sòlides que contenen queden així retingudes.
- LA CRIOCONCENTRACIÓ.  
Es separa l'aigua en forma de gel per una part i el concentrat que es va formar del propi efluent per l'altre. Es va reduint la part concentrada residual, buscant un valor òptim de concentrat / consum.

Amb aquest sistema de crioconcentració es pot aconseguir:

- ✚ Per una part, un aigua neta baixa en impureses o sense.  
L'aigua obtinguda pot ser reutilitzable. El grau de puresa ve determinat pel nombre de fases que vulguem incloure (2 o més).
- ✚ Per l'altre, un concentrat residual molt reduït.  
S'ha de pensar però, que destí té el concentrat, si interessa concentrar més (més consum energètic) o menys perquè el rebutgem i ja compleix normativa.

## 22.1 Experimentació amb lixiviat

En aquest cas concret es té una mostra d'un lixiviat per veure la forma més adient per reduir-lo per tal de facilitar-ne el seu tractament final.

La mostra presenta un fort olor nauseabund, de color negre, força dens.

Es procedeix a fer una 1<sup>a</sup> crioconcentració, decantant-lo directament, doncs es presenta lliure de sorres i amb un pH bastant neutre.

Mostra 1: lixiviat procedent de: Planta residual de Centelles (BCN)

Resultats de la 1<sup>a</sup> crioconcentració per la mostra MLIX1. Sense cap tractament químic.

*Taula 15. Resultats de la mostra de lixiviat en 1<sup>a</sup> crioconcentració  
(elaboració pròpia)*

Operació Mostra MLIX1	Pes [kg]	T <sup>a</sup> [°C]	pH	Conductivitat [μS/cm]	TDS [mg/l]
Lixiviat original	23	22	7,49	803	<b>514</b>
Fase gel	7	3,5	8,17	65,1	<b>41,9</b>

En la 1<sup>a</sup> crioconcentració es passa de TDS= 514 mg/l a TDS=41,9 mg/l en fase gel; es veu doncs, com s'han reduït en gran part els sòlids.

## 22.2 Presentació de les mostres de lixiviat, en una primera crioconcentració

Amb el document gràfic que es mostra, es pot veure els cristalls de gel i concentrat obtingut, així com donar-se una idea i pensar de com es pot “regenerar” l’aigua del propi lixiviat.



*Figura 84 Fotografies del gel i del concentrat obtingut, font:autor tesis*

Com s’observa a les fotografies, es veu el resultat d’extreure l’aigua del lixiviat, en forma de gel (cristalls transparents i força nets) i la reducció concentrada que es va formant.



## 23 Estudi de tractament d'aigües residuals per empreses papereres, mitjançant el crioconcentrador

Continuant fent més proves, i amb la idea de què es podia aportar al problema creixent dels residus, per les diferents empreses, es va proposar, aquesta vegada, estudiar el cas de les aigües residuals de les papereres. Es va fer amb dues papereres molt diferents, una a Catalunya i un altre a l'Aragó.

### 23.1 Proves d'aigua residual procedent de paperera catalana

Mostra d'aigua residual, facilitada per l'empresa. Prova amb una única crioconcentració.

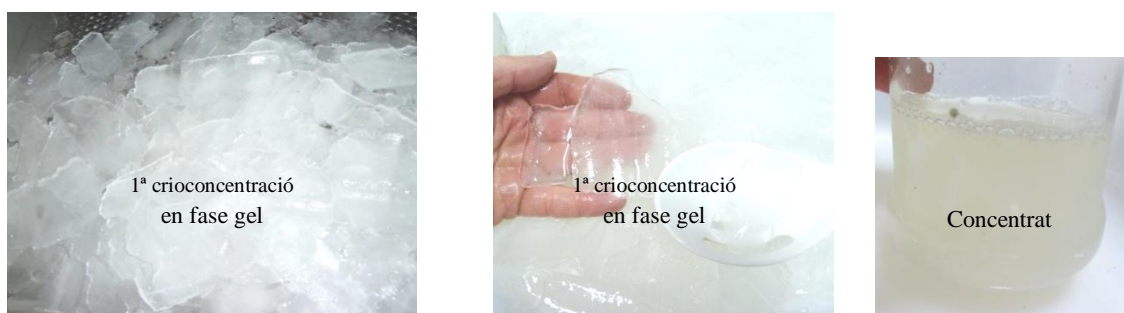
Mostra 1: aigua residual de paperera, ubicada a Catalunya.

Dades obtingudes de la 1<sup>a</sup> crioconcentració, per la mostra 1. Sense cap tractament químic.

*Taula 16. Resultats de la mostra 1, de la paperera, en 1<sup>a</sup> crioconcentració (elaboració pròpia)*

Operació Mostra 1	Pes [kg]	T <sup>a</sup> [°C]	pH	Conductivitat [μS/cm]	TDS [mg/l]
original	50	15	5,3	355	226
1 <sup>a</sup> crioconcentració fase gel	15	5	6,5	59	38

(Març 2012)



*Figura 85. Fotografies del gel i del concentrat obtingut, font: autor tesis*



Més fotos de cristalls de gel de la 1<sup>a</sup> crioconcentració, on queda de manifest la transparència



*Figura 86. Fotografies del gel obtingut, font:autor tesis*

Amb aquesta 1<sup>a</sup> crioconcentració, s'observa la transparència del gel amb una retenció important de TDS

Durant el procés de crioconcentració s'observa una petita formació d'escuma, controlable i que no interfereix en el procés final.

No obstant això, en el moviment d'altres càrregues amb un contingut de soluts més gran s'estudiaria si fa falta afegir antiespumants i fase de pretractament.

Sempre és recomanable un pretractament simple, per retenció de les partícules sòlides, floculant, etc; abans de l'entrada al crioconcentrador.

Formació d'escuma en el procés, durant la 1<sup>a</sup> crioconcentració



*Figura 87. Fotografies de la formació d'escuma font:autor tesis*

En aquest cas, s'estudiaria segons el fi de l'aigua, fer una segona etapa de crioconcentració.



## 24 Prova de crioconcentració amb aigües residuals procedents d'una paperera aragonesa. Lleixius negres



Una de les proves complicades proposades per fer, era la de trobar un fluid amb alts continguts de soluts i matèria orgànica, que poses a prova aquesta tècnica, per veure fins quin punt s'aconseguia una crioconcentració que ens separés l'aigua continguda (en forma de gel) del lleixiu i fer el concentrat.

*Figura 88. Lleixius negres font:autor tesis*

Es conegut, que les empreses papereres, en el seu procés de producció de pasta de paper, consumeixen gran quantitat d'aigua.

Se sap que la indústria paperera extreu dels lleixius negres (per mètodes físics químics) la lignina (substància de cert valor comercial, utilitzada en diferents processos).

Es va tractar una mostra de lleixiu negre, amb el crioconcentrador per veure si s'aconseguia concentrar el suficient per separar, posteriorment sota filtratge, la lignina i veure quin gel s'aconseguia.

Degut a la gran quantitat de sòlids en suspensió i els que s'anaven precipitant, es va fer un prefiltratge i un pretractament, per reduir l'acidesa (el pH de les mostres oscil·lava entre 2,43 i 2,45).

*Taula 17. Dades i mesures de la mostra de lleixius negres. Elaboració pròpia*

Operació Mostra	Pes brut [kg]	T <sup>a</sup> [°C]	pH	Conductivitat $\sigma$ [mS/cm]	TDS [g/l]
14 Juny 2010	26,60	23	2,45	76,8	48,9
		23,4	2,44	76	48,6
		23,9	2,43	75,9	48,6
		24	2,43	75,7	48,5

(s'observen variacions amb la temperatura)

Amb el crioconcentrador, es va separar part de l'aigua, en forma de gel, de la solució . La mostra de gel<sup>(1)</sup> presentava entre un 7% i 8% de contingut de soluts desconeguts a priori. El concentrat es tornava més viscos i variava de color.

La formació d'escuma durant el procés posava un altre dificultat per obtenir el destil·lat. Es va solucionar amb l'addició d'un antiespumant que permetia seguir operant i extraient més gel.

S'havia demostrat però, que el procediment funciona en el pitjor dels casos, encara que amb una avaluació final es pugui desestimar seguir aquest camí

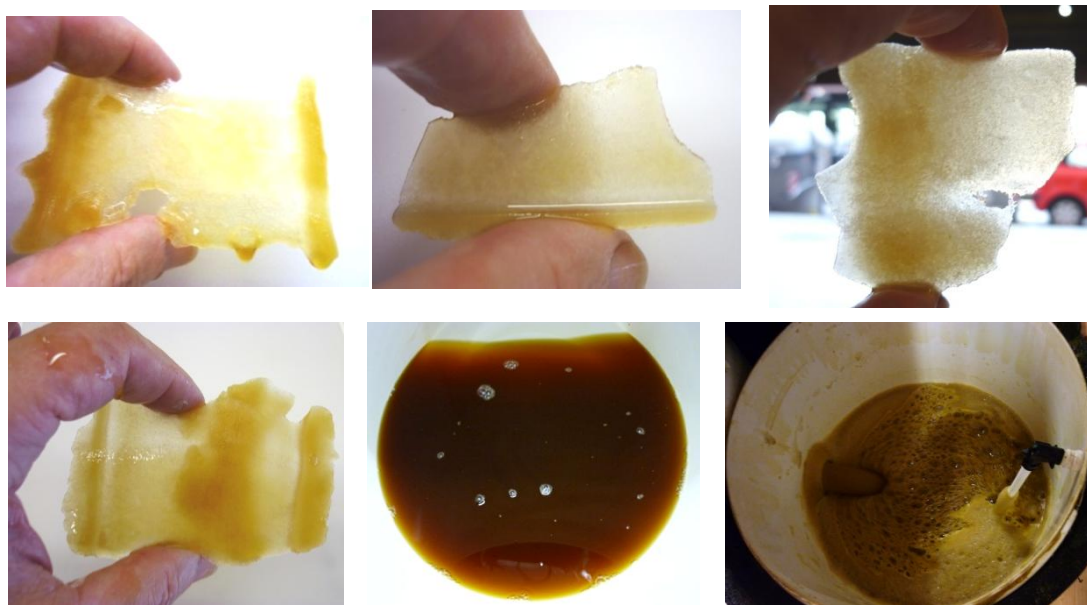


Figura 89. Cristalls de gel de lleixius negres, font: autor tesis

Taula 18. Mesures de la mostra de lleixius negres. Elaboració pròpia

Pes brut [kg]	Pes líquid final [kg]	T <sub>a</sub> [°C]	pH	Conductivitat $\sigma$ [mS/cm]	TDS [g/l]
Mostra: 17,20	14,31	27,3	2,50	80,2	51,4
Adició de Na OH	<b>14,31</b>	30,7	9,75	98,6	63,1
<b>Concentrat</b> (crioconcentrador)	<b>9,73</b>	19,7	9,75	68,1	<b>43,5</b>
<b>Gel<sup>(1)</sup></b> (crioconcentrador)	<b>4,58</b>	10,5	9,80	39,5	<b>25,3</b>

El gel obtingut, conté un 58 % menys de sòlids totals dissolts que el concentrat.



*Figura 90. Lleixius negres. Cristalls de gel i concentrats. Font: autor tesis*

#### 24.1.1 Extracció de lignina

El concentrat que es va extreure de la crioconcentració, es va passar per filtres fins obtenir la lignina en forma de pasta.

La lignina és un grup de compostos químics usats en les parets cel·lulars de les plantes per fer fusta. La paraula lignina prové del terme llatí "lignum", que significa fusta; així, a les plantes que contenen gran quantitat de lignina es denominen llenyoses.

Els productes de lignina han començat a tenir una importància creixent en diferents aplicacions industrials. Industrialment es necessari treure la lignina de la fusta per fer paper i d'altres productes derivats.

En aquest cas es va poder extreure 7,53 Kg (pes net) de lignina, del tercer filtratge concentrat (figura 90) d'un total de 26,60 Kg (pes brut) que es va entregar.



*Figura 91. Lignina en fase sòlida. Font: autor tesis*



## 25 Resultats

### 25.1 Resultats en líquids alimentaris

Els suc, segons l'origen de procedència, es presenten amb percentatges variables de sucres i aigua, que en principi no representa cap problema alhora de fer els crioconcentrats, si bé es cert que a mesura que es va concentra'n (mes contingut de solut) el gel del crioconcentrat conté part d'aquest solut que no acaba de separar-se. Arriba un moment que la concentració ens marca el final del procés.

Les concentracions obtingudes en suc, si semblen als resultats que ja van obtenir amb altres equips i en assajos de laboratori (Flesland, 1995; Cheng et al, 1999).

Es van fer proves, amb **suc de taronja**, natural i envasat comercial; es va aconseguir concentrats, mantenint inalterables les propietats a l'hora d'afegir novament l'aigua.

En la segona criocongelació, els cristalls de gel presentaven un aspecte transparent amb mínimes traces de suc (<2%).

- Suc envasat, comercial “100% suc de fruita”, reduït a 45% suc de fruita (en 2ª etapa de crioconcentració)
- Suc natural, reduït a 24,5 % suc de fruita (en 1ª etapa de crioconcentració)
- Suc natural, reduït a 44,6 % suc de fruita (en 2ª etapa de crioconcentració)

#### Cafè concentrat

Amb les proves de mostres de cafè, les traces que apareixien en la segona crioconcentració de cafè, eren mínimes, pràcticament ni rastre d'aromes el que indicava que quedaven en la part que s'anava concentra'n.

Nota: El cafè considerat com original, era el que s'havia fet amb les cafeteres expresso (fotos en annex) amb el màxim cafè que admès la cafetera.

Com resultats variis podem mencionar els percentatges de concentració mitjos obtinguts:

- Cafè exprés natural, reducció a 54,6 % de l'original (en 2ª etapes de crioconcentració)
- Cafè exprés "mezcla", reducció a 54,5 % de l'original (en 2ª etapes de crioconcentració)

El resultat final presentava de mitja, un concentrat al voltant del 55 % del cafè original, amb un alt contingut d'aromes tancats.

El insistir tant en els aromes, com factor essencial, és perquè son els responsables del sabor de la beguda, per això interessa retenir-lo en les reduccions concentrades.

## 25.2 Resultats en líquids industrials residuals

En les proves d'aigües residuals, de l'empresa de cosmètica, es va separar cristalls d'aigua força transparents, com es pot veure a les fotografies.

Com resultats més significatius de l'aigua aprofitable:

pH = 7,20 ; TDS = 22,3 [mg/l]; Conductivitat = 35,6 [ $\mu$ S/cm];

M.O (DQO) = 27 [ppm](laboratoris Stenco)

En el cas de l'empresa de cava també es van obtenir cristalls de gel transparents. La 1<sup>a</sup> crioconcentració ja oferia un aigua totalment neta.

Com resultats més significatius per aprofitar l'aigua:

pH = 7,02 ; TDS = 126 [mg/l]; Conductivitat = 197,6 [ $\mu$ S/cm]

En el cas dels purins, també es va demostrar l'efectivitat del sistema; es va aconseguir, per el purins avícoles dos tipus de extractes, amb percentatges de concentració del 30% i 64%. Això vol dir que se li presentava al client, les diferents opcions, segons la valoració que volia fer (més concentrat implica també més consum energètic i si fer-ho es rentable amb el profit que vol extreure del concentrat, que es el que buscava).

Aquí el que es volia era només el concentrat per aprofitar-lo.

Reducció fins el 30%:

Com resultats del concentrat: pH<sub>conc</sub> = 3,34; TDS<sub>conc</sub> = 2210 [mg/l];

Conductivitat conc = 3450 [ $\mu$ S/cm]

Reducció fins el 64%:

Com resultats del concentrat: pH<sub>conc</sub> = 3,37; TDS<sub>conc</sub> = 2720 [mg/l];

Conductivitat conc = 4250 [ $\mu$ S/cm]

Amb els llixiviats també es va obtenir cristalls de gel transparents, veient que l'aigua (gel) procedent de la crioconcentració era regenerable.

Com resultats més significatius de l'aigua regenerada:

pH = 8,17 ; TDS = 41,9 [mg/l];

Conductivitat = 65,1 [ $\mu$ S/cm]

Amb les proves de la paperera catalana, per aprofitar l'aigua i concentrar el rebuig:

Com resultats més significatius de l'aigua reciclada:

pH = 6,5 ; TDS = 38 [mg/l];

Conductivitat = 59 [ $\mu$ S/cm]

Amb les proves dels lleixius negres paperera aragonesa, per aprofitar el concentrat i extreure la lignina:

Del líquid concentrat es va extreure per filtratge: 7,53 Kg de lignina sòlida (de un total de 26,60 Kg de dissolució)

Respecte als canvis de refrigerants, que s'han provat, en les màquines, cap ha donat més rendiment que el R-22, refrigerant que ja no es pot utilitzar per estar fora de normes.

Es van provar el R-434A; el 134a; el R-404A i el R-407C; amb 3 compressors diferents.





## 26 Conclusions

### 26.1 Conclusions

Es va construir un *primer prototip crioconcentrador*, amb les primeres millores de distribució de fluid per plaques, i es van fer assajos amb vi. (punt 7.2.2).

El resultat no va ser bo, respecte a que no s'aconseguia mullar tota la superfície del bescanviador, i com conseqüència al no evaporar bé no s'obtenia una bona separació de gel.

Del assaig del vi i d'altres amb aigua, es detecta la feblesa del sistema bescanviador, amb un funcionament incorrecte. Si la superfície de la placa no queda ben mullada (bona pel·lícula de líquid) no es pot evaporar bé, perquè el refrigerant no queda repartit per igual a dins de les plaques evaporadores, la vàlvula d'expansió a l'entrada del bescanviador obra i tanca irregularment el pas del refrigerant, congelant per zones.

*L'avaluació del primer prototip és negativa. Es tenen que buscar noves millores que solucionin, la distribució hidràulica dels col·lectors d'entrada i dels distribuïdors de fluid.*

**H1. En la màquina crioconcentradora, l'uniformitat de pel·lícula de líquid, que es distribueix per les plaques fredes, incideix molt en l'eficàcia del seu funcionament.**

*Es construeix un segon prototip crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent, aprofitant del primer prototip, la cambra i les plaques evaporadores, canviant tota la distribució hidràulica i afegint una nova bomba més gran. **L'incorporació de peces clau** (autor tesis) (punt 8.1.4 i 8.1.5) en la distribució, donen lloc a una bona uniformitat de pel·lícula descendent i com resultat un bon funcionament.*

Es defineix el conjunt d'operacions, amb els seus paràmetres, temperatura, velocitat i temps, amb totes les seves variants i veient el seu funcionament i resultat, es pot concloure dient:

*S'ha constatat que gairebé tots els líquids que contenen aigua, es poden separar per aquest mètode de crioconcentració, concentrant-los, com es demostra en les diferents proves fetes.*

*Que l'eficàcia del sistema, amb més producció i qualitat de gel, és millor en els líquids amb continguts baixos de solut.*

*Que el grau de concentració màxim obtingut, ve donat per el punt de viscositat màxim que podem assolir amb aquest procediment, que permet una bona preparació per concentrar-lo més per altres sistemes.*

*S'ha vist que el temps de recollida del gel, té importància en quant la qualitat del mateix.*

*La transparència del gel obtingut denota una bona separació aigua - solut.*

*Amb líquids industrials i residuals, amb més contingut d'aigua, el gruix de gel net, sol ser de 7mm, que es pot obtenir només a -2°C, segons el rendiment que doni el compressor en aquell moment. (Té influència la temperatura de la sala de treball, evaporació i condensació distinta, segons el salt de temperatures que hi hagi). El valor experimental del gruix de gel, coincideix amb el càlcul teòric (punt 8.4).*

*Les mesures de TDS donen els valors de sòlids dissolts en cada fase.*

*El pH també és un bon indicador de la fase gel.*

## **H2. Al treballar amb baixa temperatura, es mantenen les propietats dels líquids en els components de la separació. S'obra una via d'aplicació pel sector farmacològic i biomèdic.**

En el **sector alimentari** i en el **sector farmacèutic**, amb aquest sistema més o menys millorable, es poden obtenir **concentrats de més qualitat, quan convingui unes característiques concretes de sabors, aromes, vitamines**, etc, que els altres mètodes no poden donar. Lògicament, això implicarà un valor afegit al producte, per més qualitat.

Es va plantejar el combatre l'escuma produïda, d'alguns líquids, mitjançant antiespumants, alimentaris pels suc i de tipus industrial pels altres.

Els antiespumants alimentaris no han donat el resultat esperat. Quan s'han provat s'ha vist que encara que es reduïa l'escuma, no era suficient per un procés continu. El rendiment no era suficient (un guany petit a base d'un cost afegit), a més afegien aromes no desitjables.

Els antiespumants de tipus industrial, en el tractament d'aigües residuals sabonoses, no van funcionar.

S'ha de continuar investigant en la línia de antiespumants.

***L'avaluació en conjunt, ha segut positiva, s'ha aconseguit millorar la màquina amb un segon prototip, obtenint millor flux i rendiment.***

Que la velocitat de lliscament del fluid per les plaques evaporador es, es pot variar en més ràpid o més lent, en funció de la seva viscositat.

*Les interfases i gasos atrapats* (com es poden veure en les fotografies del document) ens han aparegut per diferents motius; *o per assolir un regim molt turbulent* (no s'ha encertat amb la

velocitat aplicada) o bé per una recirculació excessiva, a on s'han atrapat gasos (bombolles d'aire). Les conseqüències són que no es realitza la separació, queda tot com una amalgama.

**H3. Els procediments criogènics per separar i concentrar residus industrials, poden ser més eficaços energèticament.**

*En el tractament de líquids residuals*, com aigües de neteges, de rentats de fruites i verdures, aigües residuals de les caves, etc, *s'han obtingut millors resultats amb menys cost energètic (la majoria dels casos, s'obtenia una bona separació amb la 1<sup>a</sup> crioconcentració).*

Els rics concentrats industrials ofereixen àmplies possibilitats de **recuperació de subproductes**, així com **l'elaboració d'adobs**, per exemple. En el cas dels purins, seria una opció més a tenir en compte, sobre tot per minimitzar l'impacta mediambiental que té en el seu ús descontrolat.

*El pretractament en cada operació és sempre recomanable*, sobre tot en els casos de líquids extremadament àcids o bàsics, per evitar corrosions als elements constructius. *La decantació com la primera actuació, es dona per fet* (sempre es traurà les sorres i sòlids en suspensió)

Un dels problemes que es té, en quant al moviment d'un fluid, és "*l'efecte batedora*"; per una part, les característiques tensioactives del propi fluid i la captació i retenció de l'aire en el moviment, provoca que quedin petites bombolles d'aire i gas al si del fluid i que com conseqüència es produeixi una escuma creixent.

*El model experimental, segon prototip, es pot extrapolar a models més grans*, depenent de la necessitat i volum a tractar, per això va enfocat en la doble direcció, de manera que no només és eficaç en la separació de diluent solut sinó en quant a utilitzar poc consum energètic. És aquest paràmetre el que ens pot limitar a l'hora de dimensionar grans perfils.

*El plantejament ha de ser proporcional amb les necessitats, pensant que no es pot implementar processos amb solucions estàndards. No hi ha dues plantes que operin igual*, que cal tenir en compte que cada descàrrega, encara que tingui la mateixa quantitat d'aigua diluïda, té diferent composició de soluts dissolt, el que fa que el comportament en la crioconcentració és diferent. La recuperació pot variar amb presència de compostos orgànics i inorgànics i dins de cada grup al seu torn pot presentar variacions depenent de la seva densitat, gasos dissolts o tensioactius, per exemple

*La crioconcentració pot oferir un mètode de solució per els abocaments d'aigües residuals aquosas.*

*Totes les proves fetes, amb líquids residuals procedents de indústries diverses, pel sistema de crioconcentració, han donat un resultat satisfactori en quan al nivell de concentració i el gel obtingut, com es pot veure al llarg de la tesi.*

*No ha segut així en líquids amb forta càrrega d'altres components no aquosos, ni amb continguts de greixos.*

Per l'experiència acumulada, es pot comentar aquelles observacions que en part han sorprès. Són les referides al tractar lixiviats, amb la forta càrrega de substàncies i contaminants, amb aspecte i olor fastigós; es va veure que la separació del gel, només en la primera crioconcentració, presentava una aspecte transparent, sense cap olor ni mostra de contenir substàncies (altre cosa seria descobrir els bacteris). Això demostra, una vegada més, que el procediment físic de separació - congelació de l'aigua en els líquids aquosos és un fet real i provat.

Respecte al consum, no s'ha de oblidar que *amb la màquina frigorífica es trasllada l'energia que es necessita*, no es paga un altre que no sigui la que es trasllada, *no hi ha el cost del transport*.

Treure conclusions concretes que es decantin més per un mètode o un altre no seria del tot correcte si es vol avaluar un ventall de líquids i tot el que intervé, doncs s'han de tenir en compte tots els paràmetres en qüestió

## 26.2 Aportacions que es fan

Les aportacions més destacades en aquesta tesi són:

- **Resolució de la distribució uniforme del líquid a concentrar, en les plaques evaporadores de la màquina**
  - **Aplicació d'aquest procés de concentració, per a residus industrials.**
- ✓ *Queda solucionada la distribució uniforme del líquid a concentrar en les plaques evaporadores de la màquina (segon prototip) nomenat crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent.*

*Aquesta aportació aconseguix que el crioconcentrador funcioni bé, fent bones separacions de gel i concentrat. També significa que s'arriba a obtenir concentrats de qualitat que en l'altre màquina no es podien fer, degut a que ni el sistema frigorífic ni el hidràulic treballaven bé (criocongelació en el primer prototip)*

Les diferències i millores significatives que té pel seu bon funcionament respecte al crioconcentrador primer prototip, són:

- Rectificació de les plaques evaporadores verticals, en la posició, equidistància i distribució del refrigerant.
  - Nous col·lectors, amb peces internes, que distribueixen el cabal per igual, en cada captador.
  - Nous distribuïdors tubulars amb purgadors d'aire, evitant el biaix del fluid.
  - Elements distribuïdors amb les novadores peces (teules) adaptables a l'irregularitat de les superfícies (plaques) i que fan possible la recollida i distribució del fluid en pel·lícula descendent de forma uniforme.
  - Dos bombes per actuar, segons es vol impulsar més o menys cabal.
  - Posicionament i control de les bombes d'impulsió, minimitzant l'alçada i reduint les pèrdues de càrrega.
  - Aïllament de la cambra de criocongelació i resta d'elements.
  - Recollida del gel i concentrat amb la mateixa cambra (estalviant frigories) minimitzant recorregut i captació de gasos.
  - Canonada per injectar els antiespumants, líquids o en gas.
  - Estanquitat de la cambra per evitar pèrdues.
  - Proves amb altres refrigerants
- ✓ Proves amb líquids alimentaris. (vi, suc de taronja, cafè)
- ✓ Proves fetes d'aigües, industrials, residuals i lixiviats, en màquina segon prototip, que demostren els resultats, cara a possibles clients.
- ✓ Proves fetes amb purins, avícoles i de granja, en màquina segon prototip, amb resultats positius.

- ✓ Projecte de disseny i projecte econòmic (sota demanda) d'una màquina prototip en planta pilot, per tractar  $12T_{\text{dia}}$ , d'aigües residuals d'una empresa de cosmètica.
- ✓ Disseny d'una nova màquina de crioconcentració (prototip II), amb dos sistemes complets de fred (evaporacions i condensacions distintes a les conegudes) per aconseguir més rendiment i estalviar més energia que les conegudes actualment.
- ✓ Propostes i adequació a diferents empreses segons el seu perfil.
- ✓ Disseny i dimensió de l'equip crioconcentrador acord i a mida de cada empresa, segons demanda.
- ✓ En resum s'ofereix una tecnologia creixentment innovadora i millorable, per fer bons concentrats, ajustada al tipus d'empresa. Un seguiment del procés i un ajustament si cal a posteriori.
- ✓ Obert a noves proves, amb “altres” líquids, per veure el seu comportament.

En sistemes com el proposat o semblants, del crioconcentrador per plaques de pel·lícula descendent i que treballin, a  $P_{\text{atm}}$  i  $T^a$  entre  $(-1 \text{ i } -5^{\circ}\text{C})$ , no s'han trobat patents.

## 26.3 Treballs futurs

Tota l'experimentació i experiència recollida del crioconcentrador, ha de servir com base i ferma, per fer aplicacions noves, millores o dissenys de nous prototips.

Amb aquesta línia ja es pensa en un model de crioconcentrador més ampli per crioconcentrar els líquids que encara no s'han pogut fer.

Els antiespumants que s'han provat, o bé han donat resultat a mitges, o no han funcionat. És en aquesta línia on queda pendent el seguir investigant.

Es vol fer un model de crioconcentrador que es pugui pressuritzar, doncs ha d'incorporar dins de la part alta de la cambra, un petit bescanviador independent, per la recollida de gasos. Hi han líquids que poden actuar com antiespumants però, o bé es troben en forma gasosa a pressió atmosfèrica, o es troben en forma líquida a pressió i baixa temperatura.

Queda per fer -ho en un futur.

## Agraïments

Als meus directors:

Al Dr. Josep M<sup>a</sup> Nacenta Anmella, per oferir-me la tecnologia i la feina, com enginyer investigador, que vaig desenvolupar en el Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB (UPC).

Al Dr. Joaquim Lloveras Macià, pel seus coneixements i consells a l'hora d'escriure la tesis.

Al tècnic Walaa Ahmed, expert en fred industrial i Enginyer Químic, per oferir el seus coneixements de fred i feina, en el seu local industrial.

Als professors, amics, companys i altre gent, que em van conèixer i van aportar el seu granet valuós.

A Joan Mayolas, industrial i empresari de "Aplicaciones Especiales del Reciclaje S.L."; per facilitar les mostres de líquids, de les diferents empreses, industrial i residual.

I molt especialment:

A la meva mare María, per estar sempre pendent i al meu costat i perquè en el fons es sentirà orgullosa.

I a la meva estimada Nilda, pel seu suport i amor, fins i tot en la distància.





## Bibliografia

ASHRAE, (2001). American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Fundamentals Volume (S.I. edition.). Atlanta

ASHRAE (2010) Handbook Refrigeration. SI Edition American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. Atlanta

Ahmed, S, H A J. (1990) United States Patent, US 4 959 234

Avances en Ingeniería de Climatización y Refrigeración. (2005) International Workshop. 15th-16th December 2005 Universidad de Valladolid.

BARROW, G.M (1988). Physical Chemistry. McGraw-Hill, Singapore. 5<sup>a</sup> ed.

Bayindirli, L., Ozilgen, M., and Urgan, S. (1993). Mathematical analysis of freeze concentration of apple juice. Journal of Food Engineering. 19, 95-107.

Boonsupthip, W., Heldman, D.R. (2007). Prediction of frozen food properties during freezing using product composition. Journal of food science. 72 (5) E254-E263.

BOSSER, J. (1985). Vademécum de mecánica de fluidos y maquinashidráulicas, Barcelona: ETSEIB - CPDA

Braddock, R.J., Marcy, J.E. (1985). Freeze concentration of pineapple juice. Journal of Food Science. 50, 1636-1639

Braddock, R.J., Marcy, J.E. (1987). Quality of freeze concentrated orange juice. Journal of Food Science. 52 (1), 159-162.

BYRON BIRD R.; WARREN E. STEWART; EDWIN N. LIGHTFOOT. (1964). Fenómenos de Transporte.

Caretta, O., Courtot, F., Davies, T. (2006). Measurement of salt entrapment during the directional solidification of brine under forced mass convection. Journal of Crystal Growth. 294, 151-155

CARRIER Air conditioning Company. (1999). Manual de Aire Acondicionado. HANDBOOK OF AIR CONDITIONING SYSTEM DESIGN Barcelona: Marcombo

CARRIER AIR CONDITIONING CO.(2009). Manual de Aire Acondicionado. Barcelona: Marcombo,

Cliche, A., Lacroix, M., (2006). "Optimization of Ice Making in Laminar Falling Films", Energy Conversion and Management , vol. 47, issues 15-16, pp. 2260-2270

Deshpande, S.S, Bolin, H.R., Salunkhe, D. K. (1982). Freeze concentration of fruit juices. Food Technol. May: 68-82.

Chang, H.D., Tao, L.C. (1981). Correlations of enthalpies of food systems. Journal of Food Science. 46 (5), 1493-1497.

Chen, C.S. (1985). Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: Enthalpy and apparent specific heat. Journal of food science. 50 (4), 1158-1162.

Chen, C.S. (1985). Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: Ice content and Mollier diagram. Journal of food science. 50 (4), 1163 -1166.

Chen, C.S. (1986). Effective molecular weight of aqueous solutions and liquid foods calculated from the freezing point depression. Journal of food science. 51 (6), 1537-1539, 1553

Chen, C.S. (1986). Bound water and freezing point depression of concentrated orange juices. Journal of food science. 53 (3), 983-984.

Chen, C.S. (1987). Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. Journal of food science. 52 (2), 433-435.

Chen, P., Chen, X.D., Free, K.W. (1998). Solute inclusion in ice formed from sucrose solutions on a sub-cooled surface. An experimental study. Journal of Food Engineering. 38, 1-13.

Chen, P., Chen, X.D., Free, K.W. (1999). An experimental study on the spatial uniformity of solute inclusion in ice formed from falling film flows on a sub-cooled surface. Journal of Food Engineering. 39

Conlon, W.M. (1990). Recent Improvements to the freeze crystallization method of water purification. Polar Spring Corporation. 3501 Edison Way. Menlo Park, California 94025 USA.

Flesland, O. (1995). Studies on freeze concentration by suspension and layer crystallization. Ph. Thesis. University of Trondheim. Norway

Flesland, O. (1995). Freeze concentration by layer crystallization. Drying Technology, 13: 8, 1713-1739

García-Carrillo, A.; Lloveras, J. “Descripción y Análisis de Métodos de Desalinización de Agua de Mar por Congelación”. Actas del XIII Congreso Nacional de Ingeniería de Proyectos. Vol. 2, pág. 1087-1092. Ed. D. Antonio Martín Navarro. Edita: Secretaría del XIII Congreso Nacional de Ingeniería de Proyectos. Sevilla, Noviembre 1997. ISBN: 84-88783-30-2.

GEA Process Engineering S.A de C.V. Concentración por congelación de Niro Process Technology. Obtenido de [http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/concentracion\\_por\\_congelamiento.asp](http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/concentracion_por_congelamiento.asp) [visitat, abril 2011]

GEA NIRO :

[http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/separacion\\_columna\\_lavadora.asp](http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/separacion_columna_lavadora.asp). 2011

[http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/cristalizacion\\_suspension\\_derretimiento.asp](http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/cristalizacion_suspension_derretimiento.asp). 2011

[http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/ICECON\\_novedosa\\_congelamiento.asp](http://www.gea-niro.com.mx/lo-que-suministros/ICECON_novedosa_congelamiento.asp). 2011

<http://geostream.it/es/sistemi-integrati/strippaggio/>. 2010

<http://www.ctaima.com/> CTAIMA Outsourcing&Consulting, Oct 2009

<http://www.mycomj.co.jp> (Freeze Concentration and Separation System). 2010

Greco Process Technology and Dept. of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology

Ghodsizadeh, Yuosef. Seitz, David A. (1993). SOCIETE DES PRODUITS NESTLE S.A. Sistema y Método de Congelación por Concentración.

Patente/invención:

Clasificación Internacional de Patentes: B01D9/00. Cristalización

B01D 7/02 Directamente a partir de la fase de vapor

C30B Producción de monocristales

A23L2/12 Por congelación

A23L3/44 Liofilización

A23F5/30 Por congelación del agua a eliminar

B01D9/04 Concentrando a las soluciones por extracción del disolvente congelado

Habib, B., Farid, M. (2006). Heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger. Chemical Engineering and Processing. 45, 698-710.

Hartel, R.W. (1992). Freeze concentration. In Handbook of food engineering, Heldman, D.R., Lund, D.B. Marcel Dekker, Inc. New York. 373-392.

Hartel, R.W., Espinel, L.A. (1993). Freeze concentration of skim milk. Journal of Food Engineering 20, 101-120

Hartel, R.W. and Chung, M. G. (1993). Contact nucleation of ice in fluid dairy products. Journal of Food Engineering 18 281-296.

Heldman, D.R. (1974). Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing using freezing point depression. Trans. ASAE. 17:63.

Henley E.J., Seader J.D., (2000) Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Ed, Reverté

HOLMAN J.P. (1999). Transferencia de calor. 8ª ed. McGrawHill..

HUIGE, N.J.J. (1972). Nucleation and growth of ice crystals from water and sugar solutions in continuous stirred tank crystallizers. Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.

Huige, N.J.J., and Thijssen, H.A.C. (1972). Production of large crystals by continuous ripening in a stirred tank. J. Crystal Growth. 13/14. 483-487

INCROPERA FRANK P. ; DE WITT DAVID P. (1999). Fundamentos de transferencia de calor. 4 ed. PEARSON PRENTICE HALL

IRVING H. SHAMES. (1974). LA MECANICA DE LOS FLUIDOS. Ediciones del Castillo S.A. Cap.X

Jorquera A., García A. y Lloveras J. “Aprovechamiento de las frigorías procedentes de la regasificación del GNL para la desalinización de agua de mar”. Actas del XV Congreso Nacional de Ingeniería de Proyectos. HA-04 págs. 1051-1055. Libro de Resúmenes: HA-04 pág. 167. Ed. Universidad de León. León, Septiembre 1999. CD-ROM: ISBN: 84-89716-49-8. Libro de Resúmenes: ISBN: 84-89716-48-X

Lechuga J., Rodríguez M., Lloveras J. (2006), “Análisis de los Procesos para Desalinización de Agua de Mar y cogeneración de energía, aplicando la Inteligencia Competitiva y Tecnológica”. Cuarto Foro Mundial del Agua, del 16 al 22 de marzo, Ciudad de México, México.

Lemmer, S., Klomp, R., Ruemekorf, R., Scholz, R., (2001) Preconcentration of wastewater through the Niro freeze concentration process. Chem. Eng. Technol. 24, 5 485-488.

Lerici, C.R., Piva, M., Dalla Rosa, M. (1983). Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods. Journal of food science. 48 1667-1669

Lloveras J., García A., Muñoz J.S. “Escasez de agua potable en la cuenca del mediterráneo. Estudio de Desalinización de agua de mar en la terminal de regasificación de GNL de Barcelona”. V Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos. Lleida, 4 – 6 Octubre 2000. CD-ROM: CB04 y Libro de Abstracts CB04, p. 98. Ed. de la Universitat de Lleida. Oct. 2000.

Matsuoka, M. Developments in melt crystallization. In Advances in Industrial Crystallization. Garside, J., Davey, R.J., Jones, A.G. Butterworth-Heinemann Ltd. 1991; 229-244

McGraw-Hill. (1999). Cap. 6-42. Fluid and Particle Dynamics..

McCabe Warren L., Smith Julian C., Harriot Peter. (1998). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4ª Ed. McGraw-Hill. Cap. III.

Mendoza Turró, A. Procedimiento para la concentración de zumos Patente N° 2 233 147. 2002

Miki, H., Hayakawa, K (1996). An empirical equation for estimating food enthalpy in a freezing temperature range. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie. 29 (7), 659- 663.

Miles, C.A., Van Beek, G., Veerkamp, C.H. (1983) Calculation of thermophysical properties of foods. In Physical properties of foods; Jowitt, R., Escher, F., Hallström, B., Meffert, H.F.Th., Spiess, W.E.L., Vos, G.

- Miles, C.A., Mayer, Z., Morley, M.J., Houska, M (1997). Estimating the initial freezing point of foods from composition data. *International Journal of Food Science and Technology*. 32, 389-400.
- Miyawaki. O. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *Journal of FoodEngineering*. Vol 69
- Müller, M., Sekoulov, I. (1992). Waste water reuse by freeze concentration with a falling film reactor. *Wat. Sci. Tech*. Vol. 26, , núm. 7-8, 1475-1482.
- Nacenta, J.M<sup>a</sup>; Ribas, E.; Rogla I. Ahorro de energía en refrigeración. ETSEIB - CPDA. 1984.
- Omran, A.M., King, C. J. (1974). Kinetics of ice crystallization in sugar solutions and fruitjuices. *AIChE Journal*. Vol. 20, núm. 4, 795-803.
- Patil, A.G., (1993). Freeze concentration: an attractive alternative. *Int. Sugar Jnl*. Vol 95, núm. 1137, 349-355.
- Pham, Q.T. (1996). Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data. *Journal of Food Engineering*. 30, 95-107.
- Perry, R. H., Green, D. W. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill Companies, Inc. Cap. 6.32 Fluid and particle dynamics
- Perry, R. H., Green, D. W. y Maloney, J. O. (2001). (Eds.). *Manual del ingeniero químico*. 7a ed. McGraw-Hill. Mèxic, D. F.
- Peters-Erjawetz, S., Ulrich, J., Tiedtke, M., Hartel, R.W. (1999). Milk fat fractionation by solid-layer melt crystallization. *JAOCs*. 76 (5), 579-584.
- PingChen, X., Chen, D., Free, K. W. (2000). Effect of insoluble particles upon solid inclusion levels in ice formed on a sub cooled stainless steel surface. *Food Sceince and Process Enginieering Group*.
- Ping Chen et al. "A generalizad correlation of solote inclusión in ice formed from aqueous solutions and food liquids on sub-cooled surface".
- Ponter AB, Davies GA, Ross TK, Thornley PG, (1967). The influence of mass transfer on liquid film break down. *int. J. Heat Mass Transfer*, 10 pp. 349–359. 29

Qian, R., Botsaris, G. D. (2001). A New Freeze Concentration Process for Minimum Effluent Process in Bleached Pulp. Final Report – 08/01/1997 – 01/31/2000. Work Performed Under Contract No. DE-FC07-97ID13534 For U.S. Department of Energy, By Tufts University Medford, MA.

Qin, F. G. F., Zhao, J. C., Russell, A. B., Chen, X. D., Chen, J. J., Robertson, L. (2003). Simulation and experiment of the unsteady heat transport in the onset time of nucleation and crystallization of ice from de subcooled solution. Heat and Mass Transfer. 46, 3221-3231.

Qin, F., Chen, X.D., Ramachandra, S., Free, K. (2006). Heat transfer and power consumption in a scraped-surface heat exchanger while freezing aqueous solutions. Separation and Purification Technology. 48, 150-158.

Ramteke, R.S., Singh, N.I., Rekha, M.N. and Eipeson, W.E. (1993). Review. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation J. Food Sci.

Rane, M. V., Jabade, S. K. (2005). Freeze concentration of sugarcane juice in a jaggery making process. Applied Thermal Engineering. 25, 2122-2137

Raventós, M. Hernández, E. Auleda, J. M. & Ibarz. (2007). Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. Journal of Food Engineering, 79, 577-585.

Riedel, L. (1951). The refrigeration effect required to freeze fruits and vegetables. Refrigeration Engineering. 59:670.

Rodríguez V., Nacenta J.M<sup>a</sup>; Lloveras J., 2011. Modelo de destilación fría sólido líquido para concentración de fluidos. Actas del XV INTERNATIONAL CONGRESS ON PROJECT ENGINEERING, Huesca

Rodríguez V., Nacenta J.M<sup>a</sup>; Lloveras J., 2012. Tratamiento de aguas industriales residuales mediante destilación fría sólido líquido. Actas del XVI INTERNATIONAL CONGRESS ON PROJECT ENGINEERING, Valencia

Rubio San Juan I., (1947) ELEMENTOS DE HIDRÁULICA GENERAL Y APLICADA CON MOTORES HIDRÁULICOS, 2ª Ed. Editorial Labor, S.A.. Cap. III, IV, V, VI i VII

Sanz Martínez et al. (2009). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Método de Crioconcentración de Líquidos. N° Pat.: ES 2350428 A1.

Schwartzberg, H.G. (1976) Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. Journal of Food Science 41 (1) 152–156.

Shirai Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S. (1998). Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze wastewater treatment. Journal of Food Engineering. 38, 297-308

SOLER MANUEL, MANUEL A. (1992). Manual de Bombas. Asociación Española de Fabricantes de Bombas para Fluidos.

SOLKANE 7.0 SOLKANE REFRIGERANT SOFTWARE versió 7.0.0.10 Solvay Fluor GmbH. Technical Service-Refrigerants-PO Box 220 Germany

Thijssen, H.A.C., (1975) Current developments in the freeze concentration of liquid foods. In Freeze Drying and Advanced Food Technology, ed. S.A. Goldblith, L. Rey & W.W. Routhmav, Academic Press, NY, pp. 481-501..

Thijssen, H.A.C. (1986) The economic and potentials of freeze concentration for fruit juices. International Federation of Fruit Juice Producers, XIX Scientific Technical Commission. Symposium Den Haag.

Grenco Process Technology and Dept. of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology. pp 97–103.

Van der Ham, F., Witkamp, G.J., de Graauw, J., van Rosmalen, G.M. (1998). Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification. Chemical Engineering and Processing. 37, 207–213.

Van der Ham F., Witkamp G.J., J. de Graauw and G. M. van Rosmalen. (1999). Eutectic freeze crystallization simultaneous formation and separation of two solid phases. Laboratory for Process Equipment, Delft University of Technology, Leeghwaterstraat 44, 2628 CA Delft, The Netherlands

Van der Ham, F., Seckler, M.M., Witkamp, G.J., (2004). Eutectic freeze crystallization in a new apparatus: the cooled disk column crystallizer. Chemical Engineering and Processing. 43, 161–167.



Van Mil, P.J.J.M., and Bouman, S (1990). Freeze concentration of dairy products. Neth. MilkDairy J. 44, 21-31

Valente, M., Duverneuil, G., Nicolas, J. (1986). Studies on freeze concentration of whole kiwi fruit, ISHS ActaHorticulturae 194; 249-260. International Symposium on Fruit and Vegetables for Processing, Capetown (South Africa)

Van Weelden, (1994). Freeze concentration: the alternative for single strength juices, Fruit Processing 4(5) 140-143 Niro Process Technology, The Netherlands

Verschuur, R. Scholz, Van Nistelrooj, Scheurs; (2002) Innovations in freeze concentration technology; Niro Process Technology, The Netherlands

VIEJO ZUBICARAY MANUEL (2000). Bombas: Teoría, Diseño y Aplicaciones Ed. Limusa S.A. México D.F.

Zhang, Z., Hartel, R.W., (1996). A multilayerfreezer for freezeconcentration of liquidmilk. Journal of FoodEngineering. 29, 23-38.



## ANNEX



## A1 Metodologia clàssica

### A1.1 Metodologia clàssica de separació

Anomenarem molt breument, doncs no és el tema principal, alguns tipus de separacions i destil·lacions, coneguts i utilitzats en laboratori i indústria.

**Sistemes de separació de mescles heterogènies:**

**Filtració.** Es basa en la diferent mida de les partícules que formen la mescla.

Mitjançant filtres es poden separar mescles *heterogènies* sòlid líquid basant-se en la diferència de densitats entre els components.

Filtració convencional (clarificació de solucions)  $\geq 10 \mu\text{m}$

Tipus de filtració (que es basen en la diferència de densitats):

A pressió atmosfèrica, filtració al buit, decantació, sedimentació, separació magnètica (només per mescla heterogènia de metalls fèrrics), centrifugació

**Evaporació** (es basen en la diferència de temperatures d'ebullició entre els components de la mescla)

**Destil·lació** amb calor (es basa en la diferència de temperatures d'ebullició entre els components de la mescla. Consisteix en una vaporització i posterior condensació).

#### A1.1.1 Separació de mescles homogènies per fred

Separació en dissolucions. Les dissolucions són mescles *homogènies* de dos o més components.

Dissolució = dissolvent + solut/s (el dissolvent és el component majoritari mentre que el solut és el minoritari).

Composició de les dissolucions:

La proporció en què es troben els components d'una dissolució s'anomena *concentració* i generalment se expressen com:

$$\text{Percentatge en massa: } \% \text{ massa} = (\text{g solut} / \text{g dissolució}) \cdot 100$$

Percentatge en volum:  $\% \text{ volum} = (\text{ml solut} / \text{ml dissolució}) \cdot 100$

Grams per litre:  $\text{g solut} / \text{litres dissolució}$

Respecte als processos per fred, podem comentar que, segons el tipus de contacte que hagi entre refrigerant i producte tenim un o un altre tipus. (Hartel, 1992)

Així si classifiquem segons:

**Si el contacte es directe:**

- Evaporació del refrigerant expandit
- Vaporització al buit del solvent

**Si el contacte es indirecte:**

- Amb refredament intern

Cristal·lització per capa

Cristal·lització per suspensió

- Amb refredament extern

Amb alimentació sub-refredada

Recipients de maduració

Recirculació de líquid

Recirculació de la suspensió

### A1.1.2 Tecnologia de membranes

La filtració mitjançant membranes te l'avantatge de que opera sense escalfar i utilitzant menys energia que en els processos convencionals, com la destil·lació evaporativa, la sublimació, o la cristallització; no és exigent en quant a l'espai i permet automatitzar-la sense dificultat. Aquests processos físics amb membranes, s'utilitzen particularment en tecnologia dels aliments, en biotecnologia i en la indústria farmacèutica.

Com a principals desavantatges tenim: el temps de durada de les membranes, que s'obstrueixen amb facilitat, no aguanten segons quin pH, segons la temperatura a que treballen poden desenvolupar microorganismes i que la inversió inicial és cara.

- **Micro filtració**

Sistema de depuració mitjançant el pas del caudal per una membrana. Es retenen les partícules en suspensió entre: 0,1 - 10  $\mu\text{m}$ .

- **Ultrafiltració**, es retenen les macromolècules.

Retencions: 0,001 - 0,1  $\mu\text{m}$ .

- **Nano filtració**, es retenen les molècules petites

- **Osmosis Inversa**, es retenen les sals monovalents:

- No requereix energia tèrmica, només energia mecànica.
- Operen en una única fase.
- Operen a temperatura ambient.

#### Retencions segons els tipus de filtració:

Segons les fases de pas:

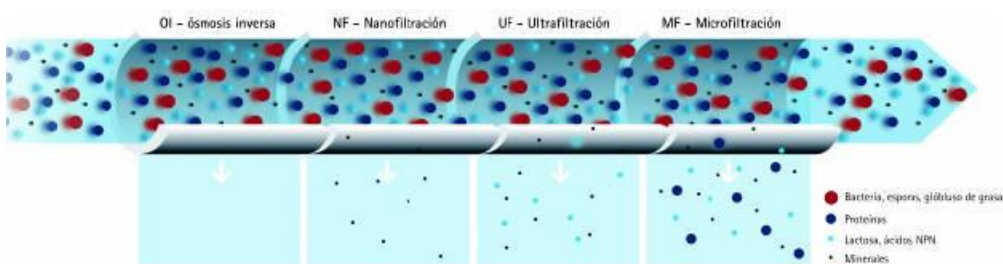


Figura 92. Filtratge per membranes. Font: CTAIMA Outsourcing & Consulting, Oct 2009

### **A1.1.3 MBR (Reactors Biològics de Membrana)**

Els Reactors Biològics de Membrana (reactor biològic + ultrafiltració) s'inclouen en les denominades tecnologies de membrana i han experimentat gran desenvolupament. Representen una alternativa al tractament del aigua per la seva reutilització.

Consisteixen en la depuració del fluid mitjançant un procés biològic, combinat amb la filtració per membrana.

### **A1.1.4 Tecnologia d'osmosi. Membrana semipermeable**

El procés d'osmosi normal o també anomenat directe, respon a un sistema discontinu quan dos recipients amb solucions de distinta concentració es posen en contacte mitjançant una membrana semipermeable. El flux osmòtic s'origina del recipient de solució diluïda al recipient de solució concentrada. És un procés espontani fins arribar al equilibri.

El procés d'osmosi inversa es produeix per l'aplicació d'una pressió sobre la solució concentrada produint una direcció oposada a la del flux osmòtic original.

La tecnologia de membrana competeix amb la de destil·lació, doncs presenta un estalvi d'energia i una millora de la qualitat respecte a les tradicionals per evaporació. No requereix escalfar ni representa canvi de fase i té poques exigències. Però té l'inconvenient de tenir una durada limitada i que s'obstrueixen amb facilitat. També retenen altres soluts que poden tenir importància.

### **A1.1.5 Tecnologia de liofilització**

La liofilització és un procés que té com a objectiu separar l'aigua d'una dissolució mitjançant congelació i posterior sublimació del gel a pressió reduïda. El sòlid obtingut serà fàcilment soluble en aigua

La sublimació és un canvi d'estat de la matèria consistent en el pas directe d'estat sòlid a gasos o bé d'estat gasós a sòlid.

- S'anomena sublimació al pas directe d'estat sòlid a gas.
- S'anomena sublimació regressiva o deposició al pas directe d'estat gasós a sòlid.

La sublimació de l'aigua és un cas particular dels canvis d'estat de l'aigua quan el gel passa directament a vapor d'aigua. La sublimació regressiva de l'aigua és quan passa directament de vapor d'aigua a gel.



## A1.2 Sistema de Concentració i separació per congelació

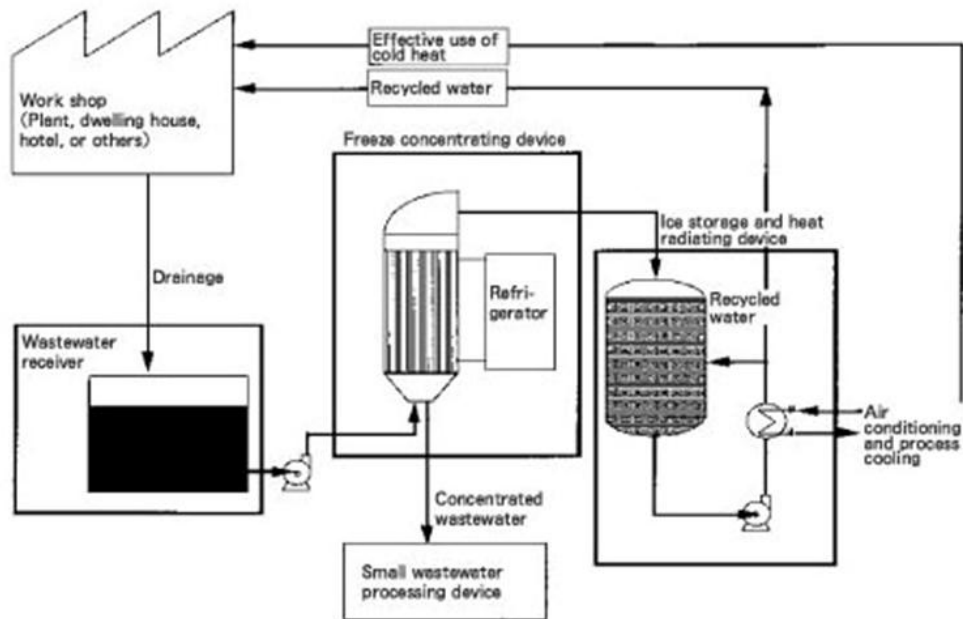


Figura 93. Sistema de concentració i separació per congelació. Font: Mayekawa Mfg.Co.Ltd.

Les característiques del sistema de concentració i separació de congelació són les següents:

- Separació solament de l'aigua de la solució.
- Permet que l'aigua neta es separi
- Permet a tots els components (olor, sòlids en suspensió i altres) romandre en la solució concentrada.
- No es causa cap dany per calor, perquè la separació es realitza en el punt de congelació.
- L'energia necessària per la separació és el calor latent de fusió d'aigua (80 kcal/kg), que és aproximadament 1/7 de la calor latent de vaporització (550 kcal/kg) en el mètode d'evaporació.
- Fàcil operació en aigües residuals, perquè s'utilitza un mètode de processament físic.
- Requereix un dipòsit d'aigua més petit a causa del seu curt període de espera.
- Permet aigües residuals, en que microorganismes que són difícils de ser descomposats, ser separats i processats.
- Permet processar sòlids en suspensió sense problemes



## A2 Laboratoris de l'ETSEIB per fer anàlisis i mesures



Figura 94. Laboratoris de la ETSEIB (UPC) Elaboració pròpia



Ens mesura:

- $T^a$ , [°C]
- pH, (àcid - base)
- TDS (sòlids totals dissolts, [mg/l])
- conductivitat [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]

Figura 95. Multímetro MM 40 de CRISON. Per mesurar  $T^a$ , pH, TDS, conductivitat. Elaboració pròpia

## A2.1 Màquines prototip i les seves variants, per fer les proves

En 2 locals industrials de Barcelona, i al laboratori de Termodinàmica de l'ETSEIB (UPC)



Figura 96. Màquines varies prototip, amb diferents posicions de bombeig. Elaboració pròpia



## A2.2 Màquines de diferents tipus per fer proves. Laboratoris de Termotècnia en l'ETSEIB (UPC)



Figura 97. Màquina de congelar per immersió.  
Elaboració pròpia



Figura 98. Altre equip de fred. Elaboració pròpia



Figura 99. Màquina de congelar amb metanol. Elaboració pròpia



Figura 100. Congelador amb N<sub>2</sub> líquid. Elaboració pròpia

Es van fer proves amb líquids residuals no aquosos, de destil·lacions procedents de caps i cues, d'una multinacional, per si es podien separar components per una segona aplicació. Es van desestimar, doncs presentaven problemes de inflamabilitat, corrosions, barreges de hidrocarburs desconegudes, etc.



*Figura 101. Deshidratadora. Elaboració pròpia*



*Figura 102. Càmbra de fred. Elaboració pròpia*



*Figura 103. Forns elèctrics utilitzats per les proves dels purins. Elaboració pròpia*

## A2.3 Aparells per l'equip de fred



Manoreductor N<sub>2</sub>, 50 Bar.



Manòmetres d'alta i baixa.



Mesurador T<sup>a</sup>.



Detector de gasos



Bàscula per pesar refrigerants



Càrrega de refrigerant i control de P i T<sup>a</sup>, evaporació - condensació, amb aparell



*Figura 104. Aparells de mesura pels equips de fred. Elaboració pròpia*



## A2.4 Líquids industrials i de rebuig de diferents empreses

Diferents mostres per analitzar:



Figura 105. Diversos líquids industrials, per fer proves. Elaboració pròpia

## 26.4 Material per fer mostres de cafè



Figura 106. Màquines expresso de cafè. Cafè, aigua, preparatius per proves. Elaboració pròpia



**Excés de càrrega.**  
**Presència de**  
**torrefacte.**  
**El que vam fer.**



**Mòlt fi. T<sup>a</sup> alta**



**Mòlt gruix. Poc**  
**cafè. T<sup>a</sup> alta**

Figura 107. Preparació cafè, elaboració pròpia



## A3 Presentació en fira UPC - Campus Nord

Per fer conèixer, a la màxima quantitat d'empreses, relacionades amb les novetats del fred, es va presentar la màquina de crioconcentració, nomenada com: destil·lació freda sòlid líquid.

CON LA COLABORACIÓ ESPECIAL DE



FRICIC 2012  
Fórum de Refrigeració, Calefacció y Climatización  
09-10 Mayo, Barcelona, España  
UPC - Campus Nord  
info@fricic.com  
www.fricic.com

Generalitat de Catalunya  
Institut Català d'Energia

EMPRESAS EXPOSITORAS



COLABORADORES



FRICIC 2012



PROGRAMA



Fórum de  
Refrigeración, Calefacción y  
Climatización

09-10 Mayo  
UPC - Campus Nord  
Barcelona

Sala de Actos - conferencias	Recinto ferial	Sala de Actos - conferencias	Recinto ferial
<p>9:15h</p> <p>9:30h</p> <p><b>PRESENTACIÓN FRICIC 2012</b> A cargo de: Maite Masia, directora del ICAEN Ana Isabel Pérez-Neira, Vicerectora de Investigación de la UPC Francesc Roure, director de la ETSEIB Josep Mª Nacenta, presidente de FRICIC</p> <p>10:30h</p> <p><b>ICAEN</b> Rehabilitación energética de edificios Ponente: Joaquim Marfà</p> <p>11:00h</p> <p><b>DAIKIN</b> Altherma: refrigeración, calefacción y ACS aplicados en el sector residencial Ponente: Pere Vilanova</p> <p>11:30h</p> <p><b>SAMSUNG</b> Soluciones para la climatización y la eficiencia energética Ponente: Alejandro Fernández</p> <p>12:00h</p> <p>PAUSA</p> <p>12:15h</p> <p><b>HONEYWELL-FRIGOS</b> Nuevos refrigerantes de bajo impacto ambiental: la solución de hoy para el futuro Ponente: Marta San Román</p> <p>12:45h</p> <p><b>MENERGA</b> ADCONAIR: Recuperador de flujos Ponente: Miquel Arbona</p> <p>13:15h</p> <p><b>SAUNIER DUVAL</b> La eficiencia energética de Saunier Duval Ponente: Juan Ortega</p> <p>14:00h</p> <p>COMIDA</p> <p>15:30h</p> <p><b>ASTURGO</b> Aplicaciones eléctricas de bajo coste energético Ponente: Lluís Cabarrocas</p> <p>16:00h</p> <p><b>HTW SPAIN</b> Calentadores Serie Elite: Diseño y tecnología de Vanguardia Ponente: Guillem Rosado</p> <p>16:30h</p> <p><b>ISOVER</b> Protección contra el fuego en conductos de ventilación Ponente: Marina Díaz Balbás</p> <p>17:00h</p> <p>PAUSA</p> <p>17:15h</p> <p><b>INSTRUMENTOS TESTO</b> Mediciones clave para el cumplimiento del RITE Ponente: Meritxell Junca</p> <p>17:45h</p> <p><b>CLIMETAL</b> Intercambiadores de aluminio de microcanal Ponente: Agustín Maiz</p> <p>18:15h</p> <p><b>COL·LEGI D'ENGINYERS TÈCNICS INDUSTRIALS BARCELONA</b> Climatización de las Drassanes del Museo Marítimo de Barcelona. Sistema clase A Ponente: Josep Mª Milán</p> <p>18:45h</p> <p><b>MDV SPAIN</b> Swimming pool: Una solución eficiente y económica en la climatización de piscinas Ponente: Guillem Rosado</p>	<p>INAUGURACIÓN</p> <p>12:15h</p> <p><b>Gremi de Calefacció, Ventilació i Aire Condicionat</b> Els instal·ladors i l'administració Ponente: Oriol Sagarra</p> <p>12:45h</p> <p><b>AGIC</b> Presentación AGIC y Gremi de Barcelona Ponente: Raul Rodriguez</p> <p>13:15h</p> <p><b>FERCA</b> Calefacción y ACS Ponente: Vicenç Ivorra</p> <p>14:00h</p> <p>COMIDA</p> <p>15:30h</p> <p><b>TAVER</b> Taller: Construcción e instalación de una cámara frigorífica</p> <p>16:00h</p> <p><b>ITALSAN</b> Taller: Reducción de espesor de aislamiento con Italterm</p>	<p>9:30h</p> <p><b>MENERGA</b> COOLAIR: Free cooling indirecto y enfriamiento adiabático para CPD datacenter Ponente: Miquel Arbona</p> <p>10:00h</p> <p><b>MDV SPAIN</b> Unidades exteriores centrifugas: La conciliación entre urbanismo y climatización. Ponente: Guillem Rosado</p> <p>10:30h</p> <p><b>ZEHDNER</b> Ventilación con recuperación de calor de alta eficiencia Comfosystems Ponente: Josep Castella</p> <p>11:00h</p> <p><b>SOLER &amp; PALAU</b> Sistemas de ventilación de edificios terciarios Ponente: Joan Pessarrodona</p> <p>12:00h</p> <p>PAUSA</p> <p>12:15h</p> <p><b>ISOVER</b> Confort acústico y eficiencia energética en instalaciones de climatización: distribución de aire Ponente: Diana Möller</p> <p>12:45h</p> <p><b>ITALSAN</b> Reducción de espesor de aislamiento con Italterm Ponente: Hector Pérez</p> <p>13:00h</p> <p><b>ZEHDNER</b> Climatización por techos radiantes Zehnder Netsystems Ponente: David Maxench</p> <p>14:00h</p> <p>COMIDA</p> <p>15:30h</p> <p><b>MDV SPAIN</b> VRF4 Plus: La alta eficiencia silenciosa y respetuosa con el medio ambiente Ponente: Guillem Rosado</p> <p>16:00h</p> <p><b>AREA TRADERS</b> I-cool Ponente: Anna Giménez</p> <p>16:30h</p> <p><b>EMERSON</b> Nuevas tendencias en el diseño de compresores semiherméticos para aplicaciones de refrigeración Ponente: Julio Ferradal</p> <p>17:00h</p> <p>PAUSA</p> <p>17:15h</p> <p><b>TAVER</b> Construcción actual de cámaras frigoríficas con panel sandwich de poliuretano inyectado. Capacidad aislante y eficiencia energética Ponente: Juan José Robles</p> <p>17:45h</p> <p><b>SAUTER IBÉRICA</b> Gestión Técnica Centralizada de Edificios. Eficiencia Energética Ponente: Edward Company</p> <p>18:15h</p> <p><b>GRIT</b> Nuevos refrigerantes Ponente: Ramón Terrado</p> <p>18:45h</p> <p><b>UPC (Dept. TERMOTÈCNIA)</b> Eficiencia energética, destilación sólido-líquido y congelación de fruta Ponente: Josep M. Nacenta</p> <p>19:30h</p> <p><b>ACTO DE CLAUSURA</b> A cargo de: Josep Mª Nacenta, presidente de FRICIC</p>	<p>TAVER</p> <p>Taller: Construcción e instalación de una cámara frigorífica</p> <p>Escola Tècnica Professional El Clot</p> <p>La eficiencia energética y el mantenimiento en la FP, una oportunidad para el sector Ponente: Carlos Ramirez / Benjamin Nieto</p> <p>Escola SERT COAC</p> <p>Arquitectos e instalaciones. Algunas actividades del CoAC Ponente: Josep Mª Milán</p> <p>ISOVER</p> <p>Taller: Fabricación Conductos Autoportantes CLIMAVER</p> <p>ITALSAN</p> <p>Taller: Reducción de espesor de aislamiento con Italterm</p>

**INNOVACIONES:**

**FRIO**

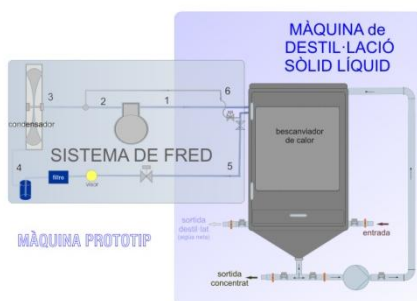
**INVESTIGACIÓN Y PRUEBAS CON NUEVOS REFRIGERANTES**

**ENSAYOS Y PRUEBAS EN DESTILACIÓN FRÍA**

CONCENTRACIONS DE FLUIDS  
MITJANÇANT DESTIL·LACIÓ FREDA  
SÓLID LÍQUID

CONCENTRACION DE FLUIDOS  
MEDIANTE DESTILACIÓN FRÍA  
SÓLIDO LÍQUIDO

**DESTIL·LACIÓ FREDA SÒLID-LÍQUID**



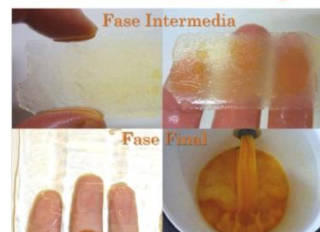
**DESTILACIÓN FRÍA SÓLIDO-LÍQUIDO**

- \* Nueva tecnología para hacer mejores concentrados
- \* Pruebas hechas en máquina prototipo, que demuestran los resultados.
- \* Abierto a nuevas pruebas, con "otros fluidos", para ver su comportamiento
- \* Adecuación a cada tipo de empresa estudiando su aplicación
- \* Diseño de planta piloto con seguimiento en todas las fases
- \* Diseño y dimensión del equipo de destilación de cada empresa, según demanda.

**CONCENTRACIÓN DE BEBIDAS ALIMENTARIAS**

ZUMOS - VINO - CAFÉ - TE - INFUSIONES - LÁCTICOS - .... etc

**Prueba con zumo de naranja**



**Prueba con vino tinto**

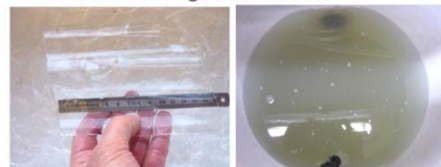


**Prueba con café**



**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES**

**Pruebas con aguas residuales**



**Prueba con purin de granja**

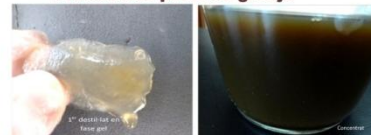


Figura 108. Pòster de presentació en la FIRA del Campus Nord de la UPC. Elaboració pròpia

## A4 Abocaments de les aigües residuals

Les DQO's varien segons el municipi:

- A l'entrada de l'EDAR, entre  $[1200 \div 1500]$  mg/l.  
(1500 mg/l, és el màxim que s'ha trobat, essent pocs els municipis que l'utilitzen (es de preveure, que a curt termini reduiran força aquest límit, per les pressions mediambientals existents) .
- A la sortida de l'EDAR, per poder abocar, de 125 mg/l.

### A4.1 Directiva europea d'aigües urbanes 91/271/CEE

La Directiva europea d'aigües urbanes 91/271/CEE dona les pautes que s'han de seguir per tractar correctament les aigües residuals i abocar-les amb la mínima pertorbació de l'ecosistema en el qual s'engloben. Les concentracions màximes permeses dels principals contaminants en abocaments a la llera pública es resumeixen en la Taula 3.2.

Requeriments per a descàrregues d'aigües residuals urbanes segons la Directiva europea 91/271/CEE

Paràmetre	Concentració	Percentatge mínim de reducció
Demanda bioquímica d'oxigen (DBO <sub>5</sub> )	25 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>	70-90 %
Demanda química d'oxigen (DQO)	125 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>	75 %
Sòlids en suspensió	35 mg ·L <sup>-1</sup> SS	90 %
Nitrogen total	15 mg N·L <sup>-1</sup>	70-80 %
	10 mg N·L <sup>-1</sup> (> 100.000 h. eq.)	
Fòsfor total	2 mg P·L <sup>-1</sup>	80 %
	1 mg P·L <sup>-1</sup> (> 100.000 h. eq.)	

Taula 19. Paràmetres Directiva Europea d'Aigües Urbanes

El tractament de les aigües residuals es produeix gràcies a la combinació de processos físics, químics i/o biològics en les estacions depuradores. El disseny de cadascuna d'aquestes operacions depèn del tipus d'aigua que s'ha de tractar, de les seves característiques, del volum que s'ha de tractar i de la qualitat de l'efluent que es vol.

## A4.2 Reglament dels serveis públics de sanejament a Catalunya (ACA)

Els abocaments no domèstics que requereixen l'obtenció del permís d'abocament (veure apartat 5.c) d'aquest capítol) hauran de respectar els límits continguts a l'Annex II del

Reglament dels serveis públics de sanejament. Aquests límits són d'aplicació des del 29 de maig de 2005.

## A4.3 Efectes ambientals d'algunes operacions bàsiques del sector de la indústria química

Generalitat de Catalunya Departament de Medi Ambient

### DESTIL·LACIÓ

Les operacions de destil·lació presenten un elevat consum energètic i poden generar emissions a l'atmosfera dels productes destil·lats, quan aquests

*Bloc 1: paràmetres tractables a les EDAR i amb impacte poc significatiu sobre els objectius de qualitat del medi receptor*

Paràmetres	Valor	Unitats
T (°C)	40	°C
PH (interval)	6-10	pH
MES (Matèries en suspensió)	750	mg/l
DBO <sub>5</sub>	750	mg/l
DQO	1.500	mg/l
Olis i greixos	250	mg/l
Clorurs	2.500	mg/l
Conductivitat	6.000	µS/cm
Diòxid de sofre	15	mg/l
Sulfats	1.000	mg/l
Sulfurs totals	1	mg/l
Sulfurs dissolts	0,3	mg/l
Fòsfor total	50	mg/l
Nitrats	100	mg/l
Amoni	60	mg/l
Nitrogen orgànic i amoniacal(1)	90	mg/l

*Bloc 2: paràmetres contaminants difícilment tractables a les EDAR i amb un impacte significatiu sobre els objectius de qualitat del medi receptor i els usos potencials de les aigües depurades*

Paràmetres	Valor	Unitats
Cianurs	1	mg/l
Índex de fenols	2	mg/l
Fluorurs	12	mg/l
Alumini	20	mg/l
Arsènic	1	mg/l
Bari	10	mg/l
Bor	3	mg/l
Cadmi	0,5	mg/l
Coure	3	mg/l
Crom hexavalent	0,5	mg/l
Crom total	3	mg/l
Estany	5	mg/l
Ferro	10	mg/l
Manganès	2	mg/l
Mercuri	0,1	mg/l
Níquel	5	mg/l
Plom	1	mg/l

Taula 20. Valors dels paràmetres per abocaments

## **A4.4 Efectes ambientals d'algunes operacions bàsiques del sector de la indústria química**

**Generalitat de Catalunya Departament de Medi Ambient**

### **DESTIL·LACIÓ**

Les operacions de destil·lació presenten un elevat consum energètic i poden generar emissions a l'atmosfera dels productes destil·lats, quan aquests presenten alta volatilitat i el sistema de refrigeració no és del tot eficient, cosa que produeix, en conseqüència, una significativa pèrdua de matèries primeres. En els casos en què els sistemes de refrigeració no treballen en circuit tancat, cal destacar l'elevat consum d'aigua. A més, els processos en discontinu generen com a corrents residuals caps i cues de destil·lació i els processos en continu generen fons de columnes, generalment amb una elevada càrrega orgànica.

### **PRINCIPALS ASPECTES / IMPACTES AMBIENTALS**

1. Elevat consum energètic en l'escalfament del líquid a destil·lar.

2. Elevat consum d'aigua en circuits de refrigeració oberts.

3. Aigües residuals:

- Aigua de refrigeració calenta dels circuits de refrigeració oberts.
- Aigües amb restes de productes químics de les operacions de neteja fetes amb aigua o vapor.

4. Residus:

- Caps, cues i fons de destil·lació amb una elevada càrrega orgànica.
- Dissolvents bruts de les operacions de neteja.

5. Emissions a l'atmosfera:

- Vapors de destil·lació no condensats i gasos incondensables.
- Vapor d'aigua de les torres dels sistemes de refrigeració tancats.
- Evaporació de COV en les operacions de neteja amb dissolvents